

(This material is restricted in use and cannot be quoted by title or abstract for propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited.)

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. CLUSIUS · C. WAGNER

ABTEILUNG B

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE

BAND 52

MIT 86 ABBILDUNGEN IM TEXT

Lithoprinted by EDWARDS BROTHERS, INC., ANN ARBOR, MICHIGAN, U.S.A.



AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES. LEIPZIG · 1942

(Reproduced and Distributed in the Public Interest by
THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN)

STATE OF NEW YORK
IN SENATE
JANUARY 11, 1894

REPORT OF THE
COMMISSIONER OF THE LAND OFFICE

FOR THE YEAR 1893

ALBANY: JAMES B. LEECH, STATE PRINTER, 1894.

RECEIVED BY THE SENATE

JANUARY 11, 1894

FILED IN THE OFFICE OF THE CLERK

JANUARY 11, 1894

CLERK OF THE SENATE

ALBANY, N. Y.

1894

Q.
Q.
Q.
M.
E.
E.
M. S.
D. V.
E. B.
H. B.
Edw.
Nash.
E. W. F.
2
3
Rep.

⌈ This material is restricted in use and cannot be quoted by title or abstract for propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited. ⌋

Inhalt von Band 52.

Heft 1 und 2.

Ausgegeben im Juli 1942.

	Seite
<i>E. Husemann</i> und <i>G. V. Schulz</i> , Vergleichende osmotische und viscosimetrische Molekulargewichtsbestimmungen an fraktionierten und unfraktionierten Nitrocellulosen. (Mit 2 Abbildungen im Text)	1
<i>G. V. Schulz</i> und <i>E. Husemann</i> , Über die Verteilung der Molekulargewichte in abgebauten Cellulosen und ein periodisches Aufbauprinzip im Cellulosemolekül. (Mit 5 Abbildungen im Text)	23
<i>G. V. Schulz</i> , Über die Molekulargewichtsverteilung bei Abbau von Kettenmolekülen mit regelmäßig eingebauten Lockerstellen. (Mit 5 Abbildungen im Text)	50
<i>Manfred von Ardenne</i> , Reaktionskammer-Übermikroskopie mit dem Universal-Elektronenmikroskop. (Mit 7 Abbildungen im Text)	61
<i>R. Schmitz</i> und <i>H.-J. Schumacher</i> , Die zur Bildung von 1, 1, 2-Trichloräthan bzw. 1, 2-Dibromchloräthan führenden photochemischen Reaktionen zwischen Vinylchlorid und Chlor bzw. Brom. (Mit 1 Abbildung im Text)	72
<i>H. Spingler</i> , Die Kinetik der Verdampfung von Ammoniumchlorid. (Mit 4 Abbildungen im Text)	90
<i>G. Spacu</i> , <i>I. G. Murgulescu</i> und <i>E. Popper</i> , Refraktometrische Eigenschaften der wässrigen Lösungen von Elektrolytmischungen. (Mit 1 Abbildung im Text)	117
<i>M. Straumanis</i> , Die Gitterkonstanten der Mennige. (Mit 3 Abbildungen im Text)	127

Heft 3.

Ausgegeben im September 1942.

<i>D. Vermaas</i> , Über eine neue Doppelbrechungsart in orientierten Gelen. (Mit 4 Abbildungen im Text)	131
<i>B. Baule</i> und <i>O. Kratky</i> , Die Dehnung der amorphen Bereiche bei affiner Verzerrung eines mizellaren Netzes. (Mit 1 Abbildung im Text)	142
<i>Hildegard Wittek</i> , Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 136: Stickstoffkörper XXIV: Alkylnitrate. (Mit 2 Abbildungen im Text)	153
<i>Eduard Hertel</i> und <i>Ursula Siegel</i> , Über die gegenseitige Beeinflussung chromophorer Gruppen durch Systeme mit abgeschlossener π -Elektronengruppe. (Vollständige Analyse von Absorptionsspektren. VII.) (Mit 9 Abbildungen im Text)	167

Heft 4.

Ausgegeben im Oktober 1942.

<i>Nachruf auf Max Bodenstein</i>	Einschaltblatt
<i>K. W. F. Kohlrausch</i> und <i>J. Wagner</i> , Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 137: Zur Struktur des dimeren <i>Al</i> -trimethyls bzw. <i>Al</i> -trihalogenids. (Mit 3 Abbildungen im Text)	185

⌈ Reproduced and Distributed in the Public Interest by
THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN ⌋

IV

Inhalt von Band 52.

	Seite
<i>Bernd Eistert</i> , Über die Konstitution und Formulierung der dimeren Verbindungen der Elemente der 3. Gruppe des periodischen Systems. (Mit 2 Abbildungen im Text)	202
<i>Bertil Sjöberg</i> , Die Lichtabsorption einiger Schwefelverbindungen im ultravioletten Licht. (Mit 7 Abbildungen im Text)	209
<i>A. Smits</i> und <i>D. Tollenaar</i> , Die Art der Tieftemperaturumwandlung von ND_3 . (Mit 2 Abbildungen im Text)	222
<i>A. Smits</i> , Die Pseudokomponenten der Ammoniumhaloidsalze	230
<i>Georg-Maria Schwab</i> und <i>Georg Drikos</i> , Kinetik der katalytischen Kohlenoxydverbrennung an Kupferoxyd. Absolutberechnung katalytischer Reaktionsgeschwindigkeiten. (Mit 3 Abbildungen im Text)	234

Heft 5.

Ausgegeben im November 1942.

<i>G. V. Schulz</i> , Über geordnete Quellungszustände bei Nitrocellulose. (Mit 1 Abbildung im Text)	253
<i>H. Mahl</i> und <i>I. N. Stranski</i> , Über Ätzfiguren an Al-Kristalloberflächen. II. (Mit 6 Abbildungen im Text)	257
<i>G. Kortüm</i> und <i>B. Finckh</i> , Über die Fluoreszenz vielatomiger Moleküle. (Mit 9 Abbildungen im Text)	263
<i>R. Fricke</i> , Zur Berechnung der Oberflächenenergie unpolarer fester Stoffe aus der Sublimationswärme. (58. Mitteilung betr. das Gebiet aktiver Stoffe)	284
<i>Peter W. Schenk</i> , Über das Schwefelmonoxyd. 10. Mitteilung. Bemerkungen zu einer gleichnamigen Arbeit von <i>JE. KONDRATJEW</i> und <i>W. KONDRATJEW</i>	295
<i>K. Schäfer</i> und <i>O. R. Foz Gazulla</i> , Über die Druckabhängigkeit der Wärmeleitung und die Bildung von Doppelmolekeln in Äthylchlorid. (Mit 1 Abbildung im Text)	299
<i>Bernd Eistert</i> , Druckfehlerberichtigung	314

Heft 6.

Ausgegeben im November 1942.

<i>Hildegard Wittek</i> , Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 138: Stickstoffkörper XXV: Aromatische Nitroverbindungen. (Mit 1 Abbildung im Text) . .	315
<i>H. Hartmann</i> , Zur Theorie der Hysterese bei Rotationsumwandlungen. (Mit 4 Abbildungen im Text)	338
<i>K. Clusius</i> und <i>G. Dickel</i> , Das Trennrohr. IV. Darstellung der Isotope ^{84}Kr und ^{86}Kr . (Mit 3 Abbildungen im Text)	348
<i>Günther Briegleb</i> , Modellbetrachtungen zur „Wasserstoffbindung“. (Am Beispiel der Kettenassoziation der Fluorwasserstoffe)	368
Autorenregister von Band 52	369

Vergleichende osmotische und viscosimetrische Molekulargewichtsbestimmungen an fraktionierten und unfraktionierten Nitrocellulosen¹⁾.

Von

E. Husemann und G. V. Schulz.

(Mit 2 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 14. 2. 42.)

Die Fehlergrenzen der osmotischen Bestimmung des Molekulargewichtes sowie der Bestimmung der Viscositätszahl werden untersucht. Innerhalb der gefundenen Fehlergrenzen gilt für fraktionierte Nitrocellulosen mit Molekulargewichten von 17000 bis 396000 die STAUDINGERSche Beziehung zwischen Viscositätszahl Z_η und Polymerisationsgrad P : $Z_\eta = K_m P$. Für Nitrocellulosen, die durch hydrolytischen Abbau entstanden sind, ist $K_m = 8'2 \cdot 10^{-4}$, unabhängig davon, ob der Abbau homogen oder heterogen erfolgt. Bei oxydativem Abbau ist $K_m = 10'2 \cdot 10^{-4}$.

*Unfraktionierte Nitrocellulosen besitzen wesentlich höhere K_m -Werte. Aus diesen kann die Uneinheitlichkeit der Präparate berechnet werden. Es zeigt sich, daß bei einem Abbau von Baumwollcellulose bis auf $1/20$ der ursprünglichen Kettenlänge die Molekulargewichtsverteilung einheitlicher ist als unter der Voraussetzung zu erwarten wäre, daß alle glucosidischen Bindungen die gleiche Abbaukonstante besitzen.

I. Einleitung.

Zur Methodik der viscosimetrischen Molekulargewichtsbestimmung.

Die osmotische Methode der Molekulargewichtsbestimmung wurde in den letzten Jahren in großem Umfang auf makromolekulare Stoffe angewandt²⁾. Ihr wichtigster Vorzug ist der, daß bei der Auswertung der Messungen nur eine universelle Konstante, die Gaskonstante R , benötigt wird, so daß eine Eichung durch eine andere unabhängige Methode grundsätzlich nicht nötig ist.

Demgegenüber ist die von STAUDINGER³⁾ eingeführte viscosimetrische Methode zur Molekulargewichtsbestimmung wegen ihrer einfachen

¹⁾ Molekulargewichtsbestimmungen an makromolekularen Stoffen XIII: XII: G. V. SCHULZ, Fortschritte der Chemie, Physik und Technologie makromolekularer Verbindungen 2 (1942) 49. — Gleichzeitig 293. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen; 292. Mitteilung; H. STAUDINGER, G. BERGER und K. FISCHER, J. prakt. Chem. im Druck. (Zugleich 78. Mitteilung über Cellulose.) ²⁾ Zusammenfassende Darstellung bei G. V. SCHULZ, loc. cit. ³⁾ Vgl. H. STAUDINGER, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Berlin 1932. Ferner Organische Kolloidchemie, 2. Aufl. Braunschweig 1942.

und genauen Ausführbarkeit besonders bei großen Reihenmessungen von erheblicher Bedeutung. Da es jedoch keine Funktion mit universellen Konstanten gibt, die das Molekulargewicht eines Stoffes mit einer für diesen charakteristischen Viscositätsgröße in Beziehung setzt, muß für jede einzelne Stoffgruppe vor der eigentlichen Messung eine empirische Beziehung zwischen diesen beiden Größen festgelegt werden. Dieses geschieht durch Vergleich von Viscositätsbestimmungen mit einer absolut arbeitenden Methode, z. B. der osmotischen.

Als charakteristische Viscositätsgröße benutzt man nach STAUDINGER und Mitarbeitern die „Viscositätszahl“, die durch die Gleichung

$$Z_\eta \equiv \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/c) \quad (1)$$

definiert ist. Hierbei ist η_{sp} die spezifische Viscosität¹⁾ und c die Konzentration in g/Liter. In manchen Fällen genügt es, an Stelle der Viscositätszahl einen bei einer kleinen Konzentration gemessenen η_{sp}/c -Wert zu verwenden, da im Bereich kleiner Konzentrationen η_{sp} annähernd proportional c ist. Für genauere Bestimmungen ist es jedoch notwendig, den Z_η -Wert durch Übergang zur Grenze nach (1) zu ermitteln, da er nur dann eine eindeutige (vor allem von der Konzentration unabhängige) Stoffkonstante ist. Dieses kann graphisch²⁾ oder auch rechnerisch geschehen. Exakter ist der letzterwähnte Weg, er erfordert eine genaue Kenntnis der Konzentrationsabhängigkeit von η_{sp}/c . Es sind eine Reihe von Funktionen hierfür angegeben worden³⁾. Kürzlich hat der eine von uns mit F. BLASCHKE⁴⁾ eine sehr einfach zu handhabende Gleichung vorgeschlagen, die, wie im folgenden gezeigt wird, auch auf Nitrocellulosen gut anwendbar ist.

Um aus der Viscositätszahl das Molekulargewicht M oder den Polymerisationsgrad P zu berechnen, ist die Kenntnis einer Funktion notwendig, welche die beiden Größen verbindet, und die allgemein durch

$$P = f(Z_\eta) \quad (2)$$

¹⁾ Es gilt

$$\eta_{sp} = \frac{\eta(\text{Lösung}) - \eta(\text{Lösungsmittel})}{(\text{Lösungsmittel})}$$

²⁾ R. SIGNER und H. GROSS, Z. physik. Chem. (A) 165 (1933) 101. H. STAUDINGER und G. V. SCHULZ, Ber. dtsch. chem. Ges. 68 (1935) 2320. ³⁾ Eine Zusammen-

stellung findet sich bei H. L. BREDÉE, Kolloid-Z. 79 (1937) 32, 43. ⁴⁾ G. V. SCHULZ und F. BLASCHKE, J. prakt. Chem. 158 (1941) 130. BREDÉE weist auf einen Zusammenhang dieser Gleichung mit einer früher von FIKENTSCHER und MARK angegebenen hin (J. prakt. Chem. 159 (1941) 140).

ausgedrückt sei. Besonders einfach gestaltet sich die Rechnung, wenn an Stelle von (2) die STAUDINGERSche Gleichung

$$P = Z_1 / K_m \quad (3)$$

gesetzt werden kann, worin K_m eine für eine polymerhomologe Reihe gültige, empirisch zu ermittelnde Konstante ist. Bei Cellulosen, Cellulosederivaten und überhaupt Polysacchariden¹⁾ ist Gleichung (3) weitgehend erfüllt. Für eine Anzahl synthetischer Stoffe²⁾ muß auf die allgemeinere Beziehung (2) zurückgegriffen werden, deren spezielle Form jeweils für die einzelnen polymerhomologen Reihen zu ermitteln ist³⁾.

Zur Ausführung viscosimetrischer Molekulargewichtsbestimmungen sind somit für jede Stoffgruppe zwei Funktionen aufzustellen: erstens eine solche für die Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Viskosität, aus der die Viskositätszahl berechnet werden kann; zweitens eine Beziehung zwischen Viskositätszahl und Molekulargewicht.

Um derartigen Bestimmungen eine für alle Zwecke ausreichende Genauigkeit zu geben, ist bei polymolekularen Stoffen noch die Kenntnis einer weiteren Größe notwendig, nämlich der in ihnen vorliegenden statistischen Verteilung der Molekulargewichte. Der viscosimetrisch bestimmte Durchschnittswert des Molekulargewichtes weicht bekanntlich von dem osmotisch bestimmten wirklichen Mittelwert ab, und zwar um so stärker, je uneinheitlicher der Stoff ist⁴⁾. Die hierfür geltenden quantitativen Beziehungen sind in früheren Arbeiten abgeleitet worden⁵⁾. Auf Grund der dort angegebenen Gleichungen kann man den durch die Polymolekularität bedingten Fehler ausschalten, wenn man die Uneinheitlichkeit eines Stoffes kennt. Derartige Untersuchungen sind in den letzten Jahren besonders an Polystyrolen⁶⁾ und Polymethacrylsäure-methylestern⁷⁾ durchgeführt worden. Der durch die Uneinheitlichkeit bedingte Fehler tritt übrigens dann nicht in Erscheinung, wenn man nur fraktionierte Stoffe aus einer polymer-

¹⁾ Vgl. H. STAUDINGER, Organische Kolloidchemie, 1941. E. HUSEMANN, J. prakt. Chem. 155 (1940) 241. ²⁾ H. STAUDINGER und H. WARTH, J. prakt. Chem. 155 (1940) 261. ³⁾ Vgl. z. B. die Untersuchung von G. V. SCHULZ und A. DINGLINGER (J. prakt. Chem. 158 (1941) 136) an Polymethacrylsäureestern.

Ferner R. HOUWINK, J. prakt. Chem. 157 (1940) 15. ⁴⁾ H. STAUDINGER, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, loc. cit. W. KERN, Ber. dtsch. chem. Ges. 68 (1935) 1439. ⁵⁾ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) 30 (1935) 379; 32 (1936) 27; 41 (1939) 466; zusammenfassend besprochen in Z. physik. Chem. (B) 47 (1940) 155.

⁶⁾ G. V. SCHULZ und A. DINGLINGER, Z. physik. Chem. (B) 43 (1939) 47. ⁷⁾ G. V. SCHULZ und A. DINGLINGER, J. prakt. Chem. 158 (1941) 136.

homologen Reihe untereinander vergleicht, oder solche, die durch einen gleichartigen Reaktionsmechanismus (z. B. Polymerisation) entstanden sind, da dann die Uneinheitlichkeit bei allen verglichenen Stoffen gleich groß ist.

Umgekehrt ist es möglich, aus der Abweichung des viscosimetrischen vom osmotischen Molekulargewicht Schlüsse auf die Uneinheitlichkeit eines Stoffes zu ziehen. Hieraus ergibt sich eine Möglichkeit, die auf einem anderen Wege (z. B. durch Fraktionierung) ermittelte Verteilung der Molekulargewichte nachzukontrollieren.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht darin, durch vergleichende osmotische und viscosimetrische Bestimmungen an fraktionierten und unfraktionierten Cellulosenitraten Fehlergrenze und Anwendungsbereich der oben beschriebenen Methoden festzustellen. Es soll hierdurch die Grundlage für die nachfolgende Arbeit gesichert werden, in der die Molekulargewichtsverteilung von in verschiedener Weise abgebauten Cellulosen untersucht werden soll. Besonderer Wert wurde auf die Klärung der Frage gelegt, mit welcher Genauigkeit aus der Abweichung des viscosimetrischen vom osmotischen Molekulargewicht die Uneinheitlichkeit eines gegebenen Stoffes berechnet werden kann.

II. Die verwendeten Präparate.

Als Ausgangsmaterial diente uns ägyptische Baumwolle¹⁾, die in folgender Weise gereinigt wurde. Sie wurde je 10 Stunden mit Aceton und mit Benzol extrahiert und dann 6 Stunden unter Durchleiten von sauerstofffreiem Stickstoff in 2%iger Natronlauge gekocht, daraufhin mit Wasser, verdünnter Essigsäure, Methanol und Äther gewaschen und schließlich bei 30° C im Vakuum getrocknet. Die Viscositätszahl des so behandelten Produktes betrug in SCHWEIZER-Lösung 1'35, entsprechend einem Polymerisationsgrad von 2700. Wie in der nachfolgenden Arbeit gezeigt wird, besteht diese Baumwolle aus Cellulosemolekülen von annähernd einheitlicher Größe.

Abbau. Es wurden drei Abbauarten angewandt:

1. Hydrolytisch und homogen in konzentrierter Phosphorsäure (Präparate A bis C). Die Auflösungs- und Abbaumethode ist in einer früheren Arbeit beschrieben worden²⁾. Die Phosphorsäure war etwa

¹⁾ Das Ausgangsmaterial stellte uns freundlicherweise die Kollnauer Baumwollspinnerei und -weberei zur Verfügung, wofür wir Herrn Direktor JEANMAIRE verbindlichst danken.

²⁾ G. V. SCHULZ und H. J. LÖHMANN, J. prakt. Chem. 157 (1941) 238.

14 molar. Der Abbau fand im Thermostaten bei 27° C statt. Die Abbauproben sind in Tabelle 1 angegeben. Die Hydrolyse wird durch Eingießen der Lösung in Wasser beendet, wobei das gesamte Material wiedergewonnen wird¹⁾.

2. Hydrolytisch und heterogen in Kaliumbisulfat (Präparate I bis P). Die Substanzproben wurden in 0·5 mol. Lösung von Kaliumbisulfat in einen Thermostaten von 60° C gebracht. Nach bestimmten Zeiten (vgl. Tabelle 1) wurden sie dann herausgenommen, mit Wasser bis zum Verschwinden der Sulfatreaktion ausgewaschen und bei 35° im Vakuum getrocknet.

3. Oxydativ und homogen (Präparate R und S). Die Baumwolle wurde zunächst unter Sauerstoffausschluß in SCHWEIZER-Lösung gelöst. Dann wurde unter Schütteln ein bestimmtes Luftvolumen bei Zimmertemperatur hindurchgeleitet.

Bei allen drei Abbauarten wurde darauf geachtet, daß die gesamte Ausgangsmenge wiedergewonnen wurde.

Die Nitrierung wurde in einem Phosphorsäure-Salpetersäure-Gemisch vorgenommen²⁾. Die nitrierten Präparate wurden etwa 2 Tage in fließendem Wasser gewaschen, dann einen Tag mit Methanol stabilisiert und nach dem Trocknen aus Acetonlösung durch Eingießen in Wasser umgefällt. Weder beim Nitrieren noch beim Umfällen wird der Polymerisationsgrad verändert³⁾. Das nitrierte und umgefällte Ausgangsmaterial hatte in Lösung in Aceton die Viscositätszahl 2·75, entsprechend einem Polymerisationsgrad von 2550. Auch bei diesen Operationen ging nichts verloren. Aus 3·0 g Baumwolle erhielt man beispielsweise bei Präparat M 5·32 g Nitrocellulose, während der theoretische Wert 5·19 g ist.

Bei einer Reihe von Präparaten wurde der Stickstoffgehalt bestimmt⁴⁾, wobei sich die Werte aus Tabelle 1 ergaben. Der mittlere Stickstoffgehalt ist 13·14%, was 2·6 Nitrogruppen pro Glucoseresst entspricht. Das Grundmolekulargewicht ist demnach 280, der Polymerisationsgrad ergibt sich also aus dem Molekulargewicht nach

$$P = M/280. \quad (4)$$

¹⁾ G. V. SCHULZ und H. J. LÖHMANN, loc. cit. ²⁾ A. AF EKENSTAMM, Über die Celluloselösungen in Mineralsäuren. Lund 1936. H. STAUDINGER und R. MOHR, Ber. dtsch. chem. Ges. 70 (1937) 2296. ³⁾ H. STAUDINGER und R. MOHR, loc. cit. ⁴⁾ Die Bestimmungen führte Herr Dr. S. KAUTZ nach der Methode von DUMAS aus.

Die Fraktionierung erfolgte durch stufenweise Zugabe von Wasser zur Lösung in Aceton. Genauere Angaben darüber werden in der nächsten Arbeit gemacht.

Tabelle 1. Charakterisierung der Nitrocellulosen.

Bezeichnung	Abbauart	\bar{M}	% N
Gereinigte Baumwolle	nicht abgebaut	930 000	—
A	H_3PO_4 80 Stunden	43 700	13'25
B	$H_3PO_4 \sim 10$ „	170 000	13'17
C	$H_3PO_4 \sim 3$ „	245 000	12'97
J	$KHSO_4$ 296 „	75 000	12'96
M	$KHSO_4$ 42 „	170 000	13'07
O	$KHSO_4$ 18 „	255 000	13'28
P	$KHSO_4$ 4 „	349 000	13'24
R	SCHWEIZERS Reagens, viel Luft	209 000	13'22
S	SCHWEIZERS Reagens, wenig Luft	273 000	13'10
			Mittel: 13'14

III. Osmotische Bestimmung des mittleren Molekulargewichts.

Experimentelles. Es wurden die in einer früheren Arbeit beschriebenen Metallosmometer mit Gleichgewichtseinstellung verwendet¹⁾. Als Membranen nahmen wir Ultracellafilter „feinst“ für die mittleren bis hohen Molekulargewichte. Für Präparate mit Molekulargewichten unter 50000 verwandten wir Ultracellafilter „allerfeinst“, ebenso für die unfractionierten Präparate, welche Anteile sehr geringen Molekulargewichtes enthalten. Der Inhalt der osmotischen Zelle wurde häufig nach der Messung auf Verluste durch Diffusion nachgeprüft. War Diffusion eingetreten, so wurde die Messung verworfen. Durch Versuche, über die an anderer Stelle berichtet werden soll, ergab sich nämlich, daß die Versuchsergebnisse durch Undichtigkeiten der Membran in sehr viel stärkerem Maße gefälscht werden, als allgemein angenommen wird. Der Fehler im osmotischen Druck ist vielfach um eine Größenordnung höher als der in der Meßperiode herausdiffundierte Anteil.

Die in den Tabellen 2 bis 4 angegebenen osmotischen Drucke sind im allgemeinen Einzelwerte. Wuch das Ergebnis zweier Bestimmungen um mehr als 5% ab, so wurde vielfach noch eine weitere Messung gemacht und dann der Mittelwert aus beiden Messungen gebildet. Es wurde grundsätzlich keine Messung, die eine normale Einstellung zeigte, wegen ihres Resultates verworfen. Von einigen Präparaten war nur sehr wenig Substanz vorhanden, so daß keine Wiederholung einer Messung möglich war. In solchen Präparaten trat gelegentlich eine etwas größere Streuung auf (z. B. Präparat B 3).

¹⁾ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (A) 176 (1936) 317.

Wegen der in Nitrocelluloselösungen auftretenden starken Abweichungen von der VAN 'T HOFFSchen Gleichung kann man mit dieser nicht unmittelbar Molekulargewichte ausrechnen. Wir benutzten daher die früher beschriebene Methode des spezifischen Wirkungsvolumens¹⁾, die sich seither an einer großen Zahl von polymerhomologen Reihen bewährt hat²⁾. Bei dieser wird die VAN 'T HOFFSche Gleichung

$$M = \frac{RTc}{p}$$

mit einem Korrekturglied versehen:

$$M = \frac{RTc}{p} \frac{1}{1 - cs}, \quad (5)$$

in welchem s das „spezifische Wirkungsvolumen“ bedeutet, d. h. das Volumen in Litern, das 1 g gelöster Substanz scheinbar in der Lösung beansprucht. Ferner ist p der osmotische Druck in Atm. und c die Konzentration in g/l. Experimentell ergibt sich weiter die von (5) unabhängige Beziehung

$$s = (k/p)^{1/\nu}. \quad (6)$$

Die Konstanten k und ν hängen von der Art des Gelösten und des Lösungsmittels, jedoch nicht vom Molekulargewicht des gelösten Stoffes ab. Daher besteht innerhalb einer polymerhomologen Reihe die aus (5) und (6) folgende Beziehung

$$M = \frac{RTc}{p[1 - c(k/p)^{1/\nu}]}, \quad (7)$$

nach der das Molekulargewicht berechnet werden kann.

Die unbequeme Ausrechnung des Wurzelausdrucks in (6) und (7) kann man sich sehr vereinfachen, indem man s in Abhängigkeit von p graphisch auf Logarithmenpapier aufträgt, wobei sich nach (6) eine Gerade mit der Neigung ν ergibt (vgl. Abb. 1). Man kann dann zu jedem gemessenen Druck den zugehörigen s -Wert aus der Geraden ablesen und erhält das Molekulargewicht durch Einsetzen dieses Wertes in Gleichung (5).

In Abb. 1 ist die $s(p)$ -Funktion für Nitrocelluloselösungen in Aceton dargestellt. Es zeigt sich, daß man für die oxydativ abgebauten Produkte eine gegenüber den hydrolytisch abgebauten leicht verschobene Gerade erhält. Das deutet darauf hin, daß zwischen den

¹⁾ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (A) 176 (1936) 317. ²⁾ Eine Zusammenstellung der bisherigen Ergebnisse findet sich bei G. V. SCHULZ, Fortschritte der Chemie, Physik und Technologie makromolekularer Verbindungen 2 (1942) 48.

beiden Reihen chemische Unterschiede bestehen¹⁾. In den Tabellen 2 bis 4 sind die gemessenen Werte des osmotischen Druckes für eine größere Anzahl fraktionierter und unfraktionierter Cellulosenitrate zusammengestellt. Man sieht, daß man bei Anwendung obiger Gleichungen Molekulargewichte erhält, die trotz Versagens der VAN 'T HOFFSchen Gleichung unabhängig von der Konzentration sind.

Wesentlich für die folgenden Überlegungen ist eine Feststellung der Fehlergrenze unserer osmotischen Bestimmungen²⁾. Bei jedem Präparat ist in Spalte 6 der Tabellen 2 bis 4 die maximale Streuung in Prozenten des Molekulargewichtes angegeben. Von 27 Präparaten zeigen nur 3 eine Streuung von mehr als $\pm 4\%$. Bei den unfrak-

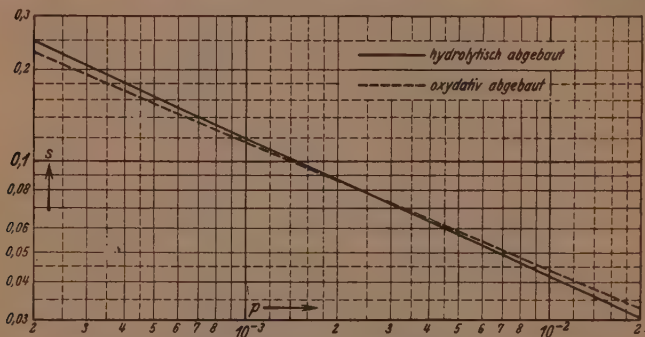


Abb. 1. Spezifisches Wirkungsvolumen s in Abhängigkeit vom osmotischen Druck bei Nitrocelluloselösungen in Aceton.

tionierten Präparaten A und I rührt das womöglich daher, daß in geringem Maße Diffusion durch die Membran eingetreten ist. Die starke Streuung bei Präparat B 3 liegt daran, daß dieses sehr inhomogen war und außerdem nur in so geringer Menge vorhanden war, daß man keine Wiederholung der Messung ausführen konnte. Auch die viscosimetrischen Messungen bei diesem Präparat zeigten starke Schwankungen.

¹⁾ Das wird ferner dadurch nahegelegt, daß die K_m -Konstanten beider Abbau¹reihen voneinander abweichen (Abschn. V). Aus Holz gewonnene Cellulosenitrate besitzen noch höhere K_m -Konstanten und entsprechend eine noch weiter im gleichen Sinne verschobene $s(p)$ -Gerade (H. STAUDINGER und E. HUSEMANN, Naturwiss. 29 (1941) 534). ²⁾ Über die Streuung der Meßwerte vgl. G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (A) 177 (1936) 453.

Tabelle 2. Osmotische Bestimmungen an Nitraten von homogen in Phosphorsäure abgebauten Cellulosen.

c	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	σ nach Fig. 1	\bar{M} nach (7)	
1. Präparat A, etwa 65 Stunden abgebaut, unfractioniert; $\bar{P}=156$					
2'4	1'89	0'788	0'092	40 200	} $43\,700 \pm 6\cdot6\%$
4'8	3'86	0'805	0'065	45 000	
9'6	8'71	0'910	0'044	45 900	
2. Präparat B, etwa 10 Stunden abgebaut, unfractioniert; $\bar{P}=620$					
5'0	1'52	0'303	0'101	165 000	} $170\,000 \pm 2\cdot4\%$
10'0	3'98	0'398	0'064	175 000	
3. Präparat C, etwa 7 Stunden abgebaut, unfractioniert; $\bar{P}=876$					
4'0	0'85	0'212	0'135	252 000	} $245\,500 \pm 2\cdot7\%$
8'0	2'39	0'299	0'082	239 000	
4. Präparat A, Fraktion 3; $P=61$					
1'0	1'64	1'64	0'092	16 500	} $17\,000 \pm 2\cdot4\%$
3'0	5'10	1'70	0'057	17 400	
5. Präparat A, Fraktion 4; $\bar{P}=144\cdot5$					
2'5	1'99	0'793	0'089	40 000	} $41\,600 \pm 3\cdot9\%$
5'0	4'15	0'830	0'062 ₆	43 200	
6. Präparat A, Fraktion 6; $P=291$					
5'0	2'56	0'512	0'079	79 500	} $81\,500 \pm 2\cdot5\%$
10'0	6'13	0'613	0'052	83 500	
7. Präparat B, Fraktion 3; $\bar{P}=670^{1)}$					
5'0	1'32	0'264	0'108	202 000	} $186\,000 \pm 8\cdot6\%$
10'0	4'05	0'405	0'064	170 000	
8. Präparat B, Fraktion 5; $\bar{P}=1020$					
5'0	1'11	0'222	0'119	275 000	} $286\,000 \pm 3\cdot8\%$
10'0	3'98	0'338	0'064	297 000	

Der durchschnittliche Fehler der Einzelwerte ist bei den in Tabelle 2 zusammengestellten Bestimmungen $\pm 3\cdot5\%$ ²⁾, in Tabelle 3 $\pm 2\cdot2\%$ und in Tabelle 4 $\pm 1\cdot8\%$. Der aus sämtlichen Messungen gebildete Durchschnittswert ist dann etwa $\pm 2\cdot5\%$. Bestimmt man das Molekulargewicht durch Mittelwertbildung aus drei Einzelwerten, so ist dessen durchschnittlicher Fehler $\pm 2\cdot5/3$, also etwa $\pm 1\cdot5\%$. Der wahrscheinliche Fehler ist dann etwa $1\cdot2\%$ ³⁾. Hierin ist die Streuung durch die Messung und die Auswertung enthalten. Die hier angewandte Methode liefert also Molekulargewichte von erheblicher Schärfe.

¹⁾ Sehr inhomogenes Produkt. ²⁾ Das Präparat B 3, das aus den oben erwähnten Gründen etwas aus der Reihe fällt, wurde bei der Durchschnittswertbildung fortgelassen. ³⁾ Vgl. z. B. OSTWALD-LUTHER, Physikalisch-chemische Messungen. 1931. S. 11.

Tabelle 3. Osmotische Bestimmungen an Nitraten von heterogen durch $KHSO_4$ abgebauten Cellulosen.

c	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	s nach Fig. 1	\bar{M} nach (7)	
1. Präparat I, 296 Stunden abgebaut, unfraktioniert; $\bar{P}=268$					
2'5	1'185	0'473	0'112	72 000	} 75 000 \pm 5'3%
5'0	2'56	0'51	0'078	79 000	
2. Präparat K, 165 Stunden abgebaut, unfraktioniert; $\bar{P}=363$					
2'5	0'88	0'355	0'121	100 000	} 101 500 \pm 1'5%
5'0	2'10	0'420	0'086	103 000	
3. Präparat L, 70 Stunden abgebaut, unfraktioniert; $\bar{P}=467$					
5'0	1'76	0'352	0'093	130 000	} 130 500 \pm 0'4%
10'0	4'70	0'470	0'060	131 000	
4. Präparat M, 42 Stunden abgebaut, unfraktioniert; $\bar{P}=610$					
5'0	1'43	0'286	0'100	172 000	} 170 000 \pm 1'2%
7'5	2'59	0'346	0'078	171 000	
10'0	4'06	0'406	0'064	168 000	
5. Präparat N, 24 Stunden abgebaut, unfraktioniert; $\bar{P}=770$					
5'0	1'22	0'243	0'105	213 000	} 214 500 \pm 0'75%
10'0	3'57	0'357	0'068	216 000	
6. Präparat O, 18 Stunden abgebaut, unfraktioniert; $\bar{P}=910$					
5'0	1'15	0'230	0'113	246 000	} 255 000 \pm 3'5%
7'5	1'99	0'265	0'087	266 000	
10'0	3'25	0'325	0'070	252 000	
7. Präparat P, 4 Stunden abgebaut, unfraktioniert; $\bar{P}=1250$					
5'0	0'92	0'184	0'125	358 000	} 349 000 \pm 2'6%
7'5	1'78	0'237	0'093	240 000	
8. Präparat I, Fraktion 2; $\bar{P}=163$					
2'5	1'72	0'69	0'094	46 600	} 45 700 \pm 2'1%
5'0	4'05	0'81	0'064	44 700	
9. Präparat I, Fraktion 4; $\bar{P}=465$					
5'0	1'76	0'352	0'093	131 000	} 129 700 \pm 1'5%
7'5	3'15	0'420	0'072	127 000	
10'0	4'62	0'462	0'0595	131 000	
10. Präparat I, Fraktion 5; $\bar{P}=524$					
2'5	0'65	0'260	0'143	146 500	} 146 500 \pm 1'7%
5'0	1'64	0'328	0'096	144 000	
7'5	2'75	0'367	0'076	149 000	
11. Präparat M, Fraktion 3; $\bar{P}=698$					
2'5	0'535	0'214	0'160	192 000	} 195 000 \pm 3'1%
5'0	1'300	0'260	0'107	204 000	
7'5	2'44	0'325	0'080	190 000	
10'0	3'74	0'374	0'066	193 000	
12. Präparat M, Fraktion 5; $\bar{P}=1420$					
2'5	0'305	0'122	0'203	410 000	} 396 000 \pm 3'5%
5'0	0'82	0'164	0'126	405 000	
7'5	1'68	0'224	0'0945	380 000	
10'0	2'69	0'269	0'077	400 000	

Tabelle 4. Osmotische Bestimmungen an-Nitraten von oxydativ in SCHWEIZERS Reagens abgebauten Cellulosen.

c	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	s nach Fig. 1	M nach (7)	
1. Präparat R, stärker abgebaut, unfractioniert; $\bar{P} = 750$					
5'0	1'253	0'251	0'106	207 000	209 000 \pm 0'95%
7'5	2'29	0'305	0'082	209 000	
10'0	3'63	0'363	0'068	211 000	
2. Präparat S, schwach abgebaut, unfractioniert; $\bar{P} = 980$					
5'0	1'05	2'10	0'115	277 000	273 500 \pm 1'3%
7'5	1'99	2'65	0'088	270 000	
3. Präparat R, Fraktion 2; $\bar{P} = 640$					
5'0	1'38	0'276	0'103	184 000	170 000 \pm 2'8%
10'0	4'05	0'405	0'065	174 000	
4. Präparat R, Fraktion 3; $\bar{P} = 780$					
5'0	1'185	0'273	0'108	225 000	219 000 \pm 2'7%
10'0	3'59	0'359	0'068	214 000	
5. Präparat R, Fraktion 4; $\bar{P} = 1140$					
5'0	0'955	0'191	0'120	320 000	318 000 \pm 0'95%
10'0	3'00	0'300	0'074	315 000	
6. Präparat R, Fraktion 5; $\bar{P} = 1310$					
5'0	0'90	0'180	0'123	357 000	367 000 \pm 1'5%
7'5	1'70	0'227	0'094	370 000	
10'0	2'75	0'275	0'076	373 000	
7. Präparat S, Fraktion 2; $\bar{P} = 800$					
5'0	1'20	0'240	0'110	229 000	224 000 \pm 2'7%
7'5	2'20	0'294	0'084	226 000	
10'0	3'55	0'355	0'068	217 000	
8. Präparat S, Fraktion 3; $\bar{P} = 1390$					
5'0	0'84	0'168	0'123	389 000	371 000 \pm 2'4%
7'5	1'68	0'224	0'093	362 000	
10'0	2'75	0'275	0'076	372 000	

Eine andere Frage ist die, ob noch systematische Fehler in den Bestimmungen enthalten sind. Für die Messung selbst sind (sofern die Membran streng halbdurchlässig ist, was nachkontrolliert werden kann) keine wesentlichen systematischen Fehler anzunehmen. Daß bei der Auswertung systematische Fehler in beträchtlichem Ausmaß vorkommen, ist von vornherein nicht wahrscheinlich, da die Auswertung in der Anbringung eines Korrekturgliedes an die VAN 'T HOFFSche Gleichung besteht, dessen Einfluß bei der Konzentration 0 verschwindet. Es handelt sich also um eine Art von Extrapolation, wobei die bei jeder graphischen Extrapolation nicht ganz vermeidbare Willkür ausgeschaltet wird, indem der Rechnung eine

sich aus den Messungen selbst ergebende Gesetzmäßigkeit zugrunde gelegt wird.

Kürzlich konnten die osmotischen Molekulargewichte auf chemischem Wege nachgeprüft werden. HUSEMANN und WEBER¹⁾ bestimmten nach einer neuartigen Methode den Endgruppengehalt von Cellulosen, deren Molekulargewichte osmotisch in der hier beschriebenen Weise gemessen waren. Dabei ergab sich, daß innerhalb der Meßfehlergrenzen ($\pm 4\%$) die aus dem Endgruppengehalt berechneten Molekulargewichte mit den osmotischen übereinstimmen, daß also keine systematischen Fehler vorliegen. Die Versuche konnten bisher bis zum Molekulargewicht 336 000 durchgeführt werden.

Vielfach werden nach einem Vorschlag von Wo. OSTWALD²⁾ die Molekulargewichte durch Extrapolation der p/c -Werte nach der Konzentration 0 bestimmt, wie es schon früher BECKMANN³⁾ bei kryoskopischen Bestimmungen gemacht hatte. Hierbei wird meist vorausgesetzt, daß die p/c -Werte linear mit der Konzentration ansteigen. Bei Molekulargewichten, die unter 150 000 bis 200 000 liegen, erhält man dabei meist Werte, die sich von den nach der hier angewandten Methode berechneten nur unwesentlich (um weniger als 5%) unterscheiden⁴⁾. Bei höheren Molekulargewichten wird die Extrapolationsmethode wegen ihrer unsicheren Voraussetzungen sehr ungenau. So trifft der angenommene lineare Anstieg der p/c -Werte mit der Konzentration z. B. bei Kautschukkohlenwasserstoffen zu⁵⁾, jedoch nicht bei Polystyrolen und Nitrocellulosen⁶⁾, Stärken⁷⁾ und Polymethacrylsäure-methylestern⁸⁾. Besonders die gelegentlich angewandte Methode, aus einem einzigen Meßpunkt auf Grund bestimmter Annahmen über den Anstieg des osmotischen Druckes nach der Konzentration 0 zu extrapolieren⁹⁾, kann nur zu sehr fragwürdigen Ergebnissen führen.

¹⁾ E. HUSEMANN und O. H. WEBER, Naturwiss. **30** (1942) im Druck. ²⁾ Wo. OSTWALD, Kolloid-Z. **49** (1929) 60. ³⁾ BECKMANN, Z. physik. Chem. **2** (1888) 720. ⁴⁾ H. STAUDINGER und H. WARTH, J. prakt. Chem. **155** (1940) 261. ⁵⁾ H. STAUDINGER und K. FISCHER, J. prakt. Chem. **157** (1940) 19, 158. ⁶⁾ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 317. ⁷⁾ H. STAUDINGER und E. HUSEMANN, Liebigs Ann. Chem. **527** (1937) 195. ⁸⁾ G. V. SCHULZ und A. DINGLINGER, J. prakt. Chem. **158** (1941) 136. ⁹⁾ Dies machen z. B. K. H. MEYER und E. WOLFF, Kolloid-Z. **89** (1941) 199. Dabei sind die Autoren nicht einmal konsequent in der Anwendung dieser Methode. Sie geben nämlich an, daß die Neigungen b der Geraden, die man erhält, wenn man p/c gegen c aufträgt, bei Nitrocellulosen verschiedenen Molekulargewichtes übereinstimmen. Nun geht aber aus ihren eigenen Versuchsdaten hervor, daß das gar nicht der Fall ist. Beim Produkt E 400 ist $b = 0.47 \cdot 10^{-2}$, bei E 950 ist $b = 0.38 \cdot 10^{-2}$, also fast 20% niedriger. Um das Molekulargewicht des Produktes E 1440 zu berechnen, extrapolieren die Autoren aus einem bei einer einzigen Konzentration (1.206) gemessenen osmotischen Druck den p/c -Wert nach der Konzentration 0 zurück. Würden sie hierbei die Neigung von E 400 verwenden, so wäre $\lim p/c = 0.045$ und das Mole-

Demgegenüber hat die hier angewandte Methode zunächst den Vorteil einer sehr scharfen inneren Kontrolle. Für den Fall, daß die Gleichungen (5) bis (7) gelten, muß man innerhalb einer polymerhomologen Reihe Molekulargewichte erhalten, die unabhängig von der Konzentration sind. Dieses ist inzwischen an einem großen Material nachgeprüft und bestätigt worden. An 15 verschiedenen polymerhomologen Reihen, in denen sowohl der gelöste Stoff wie auch das Lösungsmittel chemisch stark verschiedenen Stoffklassen angehören, wurden die Gleichungen (5) bis (7) bestätigt¹⁾, so daß man in diesen eine für Lösungen von Fadenmolekülen auffallend allgemeingültige Gesetzmäßigkeit vor sich hat.

Die Bedeutung des spezifischen Wirkungsvolumens ist in theoretischer Hinsicht noch nicht völlig geklärt. Es ist nicht anzunehmen, daß eine diesem Volumen entsprechende Lösungsmittelmenge vom gelösten Stoff fest gebunden wird, da man dann sehr weitreichende Kräfte zur Verfügung haben müßte. Andererseits ergibt sich aus der starken Abhängigkeit der Konstanten k und ν von der chemischen Natur der beiden Komponenten sowie ihrer Unabhängigkeit vom Molekulargewicht des gelösten Stoffes, daß die Größe s durch die Wechselwirkung von Lösungsmittel und Gelöstem bestimmt wird. Die Aufklärung des Problems ist wohl in der Richtung zu suchen, daß als Folge der Solvatationskräfte um jedes gelöste Molekül herum ein Raum entsteht, in den andere gelöste Moleküle nicht oder nur unter einer Energiebeschränkung eindringen können²⁾. Die Zahl der Anordnungsmöglichkeiten wird daher in der Lösung herabgesetzt. Das wirkt sich so aus, als ob in dem Ausdruck $kT \ln \gamma$, der in die freie Energie³⁾ eingeht, der Molenbruch γ des Lösungsmittels herabgesetzt wird.

IV. Bestimmung der Viscositätszahl.

Experimentelles. Die verwendeten Viscosimeter nach W. OSTWALD hatten einen Kapillarenradius von etwa 0.15 mm und eine Durchflußzeit von etwa 200 Sekunden pro Kubikzentimeter. Es wurden Viscosimeter mit einem Ausflußvolumen von 1 cm³ und 0.5 cm³ verwendet. Das mittlere Geschwindigkeitsgefälle betrug etwa 1200 sec⁻¹, die HAGENBACH-Korrektur 0.515%. Die ohne Berücksichtigung der HAGENBACH-Korrektur berechneten Z_1 -Werte sind dann etwa 1% zu niedrig⁴⁾. Wir vernachlässigten diese Korrektur, da der dadurch verursachte Fehler gering und für alle Präparate gleich ist.

Die Einwaagen wurden so bemessen, daß sie 10 mg nicht unterschritten, da die Substanzen nicht ganz homogen sind, und deshalb die Werte um so mehr streuen, je geringer die Einwaage ist. Die niedrigen Konzentrationen wurden durch Viskulargewicht 530000; aus der Neigung von E 950 ergäbe sich $\lim p/c = 0.145 \cdot 10^{-2}$ und das Molekulargewicht 165000. Die Autoren geben jedoch $\lim p/c = 0.17 \cdot 10^{-2}$ an, woraus sich das Molekulargewicht 140000 berechnet. Dabei verwenden sie einen Neigungswert von $b = 0.365 \cdot 10^{-2}$, der noch einmal 4% unter dem von E 950 liegt. — Man sieht daran, mit welcher Willkürlichkeit die Extrapolationsmethode gelegentlich gehandhabt wird.

¹⁾ Zusammenfassende Darstellung bei G. V. SCHULZ, Zitat 1, S. 1. ²⁾ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (A) 184 (1939) 1. ³⁾ Vgl. etwa K. F. HERZFELD, Kinetische Theorie der Wärme. Braunschweig 1925. S. 275. ⁴⁾ G. V. SCHULZ, Z. Elektrochem. 43 (1937) 479.

Tabelle 5. Bestimmung der Viscositätszahl.

c	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	Z_η nach (8b) mit $K_\eta = 0.315$
I. Präparat M 2; $M_{osm.} = 46\,150$			
0.625	0.0928	0.1485	0.1445
1.25	0.1904	0.1524	0.1438
2.50	0.4017	0.1607	0.1426
5.0	0.905	0.1810	0.1422
0.143 \pm 1.0%			
II. Präparat S 1; $M_{visc.} = 94\,200$			
0.25	0.0928	0.371	0.361
0.50	0.1966	0.393	0.370
1.00	0.4066	0.4065	0.361
2.00	0.9412	0.4705	0.363
0.364 \pm 1.4%			
III. Präparat I 4; $M_{osm.} = 129\,000$			
0.125	0.0482	0.395	0.389
0.250	0.102	0.408	0.395
0.50	0.207	0.414	0.389
1.00	0.432	0.432	0.381
2.00	0.997	0.499	0.380
0.387 \pm 1.8%			
IV. Präparat M 3; $M_{osm.} = 188\,000$			
0.1242	0.076	0.612	0.597
0.2485	0.153	0.615	0.588
0.4970	0.326	0.655	0.593
0.9935	0.714 ₅	0.719	0.586
0.591 \pm 1.0%			
V. Präparat M 5; $M_{osm.} = 312\,000$			
0.05	0.0592	1.184	1.165
0.10	0.1205	1.205	1.160
0.20	0.2465	1.233	1.145
0.40	0.532	1.33	1.140
0.80	1.302	1.65	1.168
1.154 \pm 0.7%			
VI. Präparat S 3; $M_{osm.} = 362\,000$			
0.05	0.075	1.50	1.465
0.10	0.155 ₅	1.55 ₆	1.481
0.20	0.323	1.62	1.467
0.40	0.725	1.81	1.475
0.60	1.286	2.14	1.522
1.482 \pm 1.0%			
VII. Baumwollfraktion			
0.05	0.1045	2.092	2.023
0.10	0.212	2.12	1.988
0.20	0.461	2.305	2.015
0.40	1.070	2.68	2.005
2.008 \pm 1.0%			
VIII. Baumwollfraktion			
0.05	0.120	2.40	2.310
0.10	0.256	2.56	2.365
0.20	0.552	2.76	2.350
0.40	1.35	3.37 ₆	2.370
2.349 \pm 1.1%			

dünnen hergestellt. Die Streuung der Einzelwerte betrug maximal etwa $\pm 3\%$, im Durchschnitt etwa $\pm 1.5\%$. Jeder der in Tabelle 5 angegebenen Werte für η_{sp}/c ist ein Mittelwert aus drei bis vier Einzelmessungen. (Bei anderen Stoffen, z. B. Polymethacrylsäureestern¹⁾ ist die Streuung geringer.) Als Lösungsmittel wurde Aceton verwendet.

Um gemäß (1) die Viscositätszahl aus den gemessenen η_{sp}/c -Werten auszurechnen, ist jede experimentell begründete Interpolations-

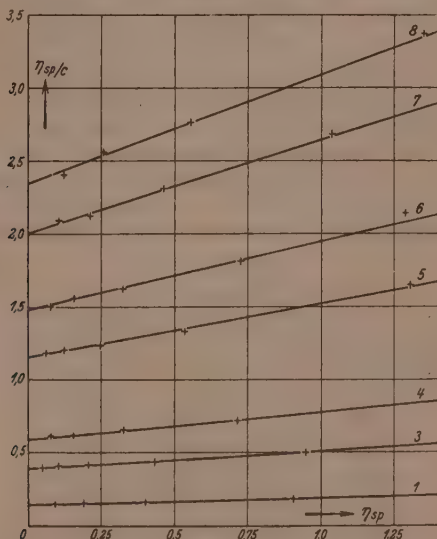


Abb. 2. Anstieg der Viscositätswerte bei Nitrocellulosen verschiedenen Molekulargewichts in Aceton.

tionsformel für die Konzentrationsabhängigkeit von η_{sp}/c verwendbar. Als besonders zweckmäßig erwies sich die kürzlich von dem einen von uns mit F. BLASCHKE¹⁾ für Polymethacrylsäure-methylester als gültig erwiesene Gleichung

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = Z_{\eta} (1 + K_{\eta} \eta_{sp}) \quad (8a)$$

bzw.
$$Z_{\eta} = \frac{\eta_{sp}/c}{1 + K_{\eta} \eta_{sp}}, \quad (8b)$$

¹⁾ G. V. SCHULZ und F. BLASCHKE, loc. cit.

worin K_η eine für die ganze polymerhomologe Reihe gültige Konstante mit dem Wert 0'30 ist.

Es wurde nun nachgeprüft, ob Gleichung (8) für Nitrocellulosen gültig ist. Einige zu diesem Zweck durchgemessene Konzentrationsreihen sind in Tabelle 5 zusammengestellt und in Abb. 2 graphisch aufgetragen. Man sieht, daß der nach (8a) zu erwartende lineare Anstieg der η_{sp}/c -Werte mit η_{sp} zutrifft. Um zu erfahren, ob K_η einen vom Molekulargewicht unabhängigen Wert hat, wurden der Z_η - und der K_η -Wert für jedes einzelne der durchgemessenen Präparate nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt. Diese Werte sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Als Mittel aus sämtlichen K_η -Werten ergibt sich 0'315 mit einer Streuung von maximal $\pm 12\%$. Rechnet man Z_η für jede Nitrocellulose mit dem mittleren K_η -Wert von 0'315 aus, so erhält man die in der 4. Spalte von Tabelle 6 eingetragenen Werte, die mit den aus jeder einzelnen Substanz für sich gemittelten Z_η -Werten im Durchschnitt auf besser als $\pm 1\%$ übereinstimmen.

Tabelle 6.

Viscositätswerte der in Tabelle 5 aufgeführten Nitrocellulosen.

Substanz	Einzelmittel		Z_η nach (8b) mit $K_\eta = 0'315$
	K_η	Z_η	
I	0'275	0'145	0'143
II	0'308	0'364	0'364
III	0'286	0'389	0'387
IV	0'294	0'594	0'591
V	0'347	1'140	1'154
VI	0'350	1'46	1'48
VII	0'311	2'01	2'01
VIII	0'345	2'31	2'35

Wir können also mit beträchtlicher Genauigkeit die Viscositätszahlen von Nitrocellulosen in Aceton mit $K_\eta = 0'315$ ausrechnen. Bemerkenswert ist, daß der K_η -Wert für Polymethacrylsäure-methylester in Chloroform (0'30) innerhalb der Streugrenzen mit dem für Nitrocelluloselösungen übereinstimmt. Neuere Messungen ergaben, daß für Polystyrole in Toluol $K_\eta = 0'29$, also wieder fast der gleiche ist¹⁾. Ob hier eine allgemeinere Gesetzmäßigkeit vorliegt, soll im Zusammenhang mit Messungen an einem größeren Material noch untersucht werden.

¹⁾ Hierüber wird demnächst an anderer Stelle im Zusammenhang mit einem größeren Material berichtet.

Um die Streuung der nach unserer Methode ermittelten Z_{η} -Werte abzuschätzen, wurden in der 4. Spalte von Tabelle 5 die aus jeder Einzelkonzentration nach (8b) errechneten Z_{η} -Werte eingetragen. In der 5. Spalte stehen die aus diesen Einzelwerten gebildeten Mittelwerte mit der zugehörigen maximalen Streuung. Unter Berücksichtigung der Resultate von Tabelle 5 und 6 kann man zusammenfassend feststellen, daß die Viscositätszahl nach der hier beschriebenen Methode mit einem durchschnittlichen Fehler von höchstens $\pm 1\%$ ermittelt werden kann.

Um eine vorläufige Abschätzung des Gültigkeitsbereiches von Gleichung (8) zu erhalten, wurde an einer sehr hochmolekularen Nitrocellulose eine größere Konzentrationsreihe durchgemessen (vgl. Tabelle 7). Die Viscosität betrug bei der höchsten Konzentration mehr als das 10fache von der des Lösungsmittels. In der 4. Spalte von Tabelle 7 sind die Z_{η} -Werte nach (8b) berechnet. Man sieht, daß diese konstant sind, daß also Gleichung (8) für Nitrocellulosen in einem beträchtlichen Konzentrationsbereich gültig ist.

Tabelle 7. Größere Konzentrationsreihe an einer höhermolekularen Nitrocellulose in Aceton.

c	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	Z_{η} nach (8b) mit $K_{\eta} = 0.315$
0.05	0.120	2.40	2.31
0.10	0.261	2.51	2.41
0.15	0.415	2.77	2.45
0.20	0.561	2.81	2.39
0.30	0.972	3.24	2.48
0.40	1.380	3.45	2.40
0.60	2.67	4.45	2.42
0.80	5.53	6.88	2.44
1.00	9.62	9.62	2.38

V. Viscositätszahl und Polymerisationsgrad.

a) Fraktionierte Nitrocellulosen.

In den Tabellen 8 und 9 ist für fraktionierte Nitrocellulosen die STAUDINGERSche Gleichung (3) nachgeprüft worden. In der 2. und 3. Spalte stehen das osmotisch bestimmte mittlere Molekulargewicht und der daraus nach (4) gewonnene mittlere Polymerisationsgrad. Aus letzterem und der in der 5. Spalte angegebenen (nach der Methode des vorigen Abschnittes bestimmten) Viscositätszahl errechnet sich dann nach (3) der K_m -Wert der STAUDINGERSchen Gleichung, der unabhängig vom Polymerisationsgrad sein muß.

Die 5. Spalte zeigt, daß die K_m -Werte keinen Gang mit dem Molekulargewicht aufweisen. Zwischen den heterogen und den homogen abgebauten Produkten (Tabelle 8a und 8b) besteht eine Differenz von etwa 4%, die hart an der Fehlergrenze liegt. Im allgemeinen wird es ausreichen, mit einer mittleren K_m -Konstante von $8'2 \cdot 10^{-4}$ zu

Tabelle 8. Bestimmung der K_m -Werte fraktionierter Nitrate von hydrolytisch abgebauten Cellulosen.

Präparat	\bar{M}	P	Z_{ij}	$K_m \cdot 10^4$	
a) Homogen in Phosphorsäure abgebaut					
A 3	17 000	61	0'047	7'7	} $8'05 \pm 4'0\%$
A 4	41 000	144'5	0'116	8'05	
A 6	81 000	291	0'224	7'7	
B 3	186 000	670	0'560	8'35	
B 5	286 000	1020	0'85	8'35	} $8'2$
b) Heterogen in Kaliumbisulfat abgebaut					
I 2	45 700	163	0'143	8'75	
I 4	129 700	465	0'387	8'3	
I 5	146 500	524	0'438	8'35	
M 3	195 000	698	0'591	8'45	} $8'4 \pm 3'9\%$
M 5	396 000	1420	1'154	8'1	

rechnen. Für die genaueren Berechnungen, die in der nächsten Arbeit vorgenommen werden, sollen jedoch für die homogen und die heterogen abgebauten Nitrocellulosen die jeweiligen Mittelwerte $8'05$ bzw. $8'4 \cdot 10^{-4}$ verwendet werden.

Die in Tabelle 9 dargestellten oxydativ abgebauten Nitrocellulosen zeigen um 25% höhere K_m -Werte, die unter sich wieder gut übereinstimmen. Diese Erscheinung, zusammen mit der etwas abweichenden $s(p)$ -Geraden (Abschnitt III), zwingt zu dem Schluß, daß noch gewisse chemische Unterschiede zwischen den hydrolytisch und den oxydativ abgebauten Cellulosen bestehen. Wahrscheinlich liegt der Unterschied darin, daß bei oxydativer Behandlung gewisse

Tabelle 9. Bestimmung der K_m -Werte fraktionierter Nitrate von oxydativ abgebauten Cellulosen.

Präparat	M	P	Z_{ij}	$K_m \cdot 10^4$	
R 2	179 000	640	0'650	10'15	} $10'2 \pm 3'2\%$
R 3	219 000	780	0'798	10'25	
R 4	318 000	1140	1'12	9'85	
R 5	367 000	1310	1'38	10'5	
S 2	224 000	800	0'81	10'1	
S 3	371 000	1390	1'46	10'5	

Seitengruppen im Cellulosemolekül bleiben, die bei saurer Behandlung abgespalten werden¹⁾.

In der 6. Spalte der Tabelle 8 und 9 ist die maximale Streuung der K_m -Konstanten angegeben. Sie hält sich innerhalb enger Grenzen. Der durchschnittliche Fehler bei den hydrolytisch abgebauten Produkten beträgt $\pm 2.6\%$. Da der durchschnittliche Fehler des Z_η -Wertes 1% und der des osmotisch bestimmten Molekulargewichtes 1.5% beträgt, ist die Streuung der K_m -Werte allein durch die Fehler der Meßmethoden erklärt. Für die oxydativ abgebauten Produkte gilt das gleiche.

Auffallend ist es, daß die zweifellos etwas wechselnde Uneinheitlichkeit der Präparate keine merkliche zusätzliche Streuung in den K_m -Konstanten hervorruft. Das ist darauf zurückzuführen, daß die K_m -Konstanten von gut fraktionierten Produkten nur um etwa 3 bis 5% über den von vollständig einheitlichen Produkten liegen, so daß für die hierdurch verursachte Streuung nur ein sehr geringer Spielraum übrigbleibt²⁾.

b) Unfraktionierte Nitrocellulosen.

Die K_m -Werte der unfraktionierten Präparate liegen, wie Tabelle 10 zeigt, um 50 bis 70% über denen der fraktionierten Präparate. Der Vergleich der K_m -Konstanten liefert eine Methode, die Uneinheitlichkeit von polymolekularen Produkten quantitativ zu bestimmen²⁾.

Tabelle 10.

Bestimmung der K_m -Werte von unfraktionierten Nitrocellulosen.

Präparat	\bar{M}	\bar{P}	Z_η	$K_m \cdot 10^4$	U nach (10)
a) Homogen in Phosphorsäure abgebaut ($k_m = 7.75 \cdot 10^{-4}$)					
A	43 700	156	0.190	12.2	0.575
B	170 000	620	0.760	12.3	0.59
C	245 000	876	1.03	12.9	0.665
b) Heterogen in $KHSO_4$ abgebaut ($k_m = 8.1 \cdot 10^{-4}$)					
I	76 000	268	0.350	13.1	0.62
K	101 500	363	0.445	12.3	0.52
L	130 500	487	0.59	12.6	0.555
M	170 000	610	0.79	13.0	0.605
N	214 500	770	1.02	13.25	0.63
O	255 000	910	1.27	14.0	0.73
P	349 000	1250	1.60	12.8	0.58
c) Homogen oxydativ abgebaut ($k_m = 9.7 \cdot 10^{-4}$)					
R	209 000	750	1.24	16.5	0.70
S	273 000	980	1.61	16.4	0.69

¹⁾ H. STAUDINGER und E. HUSEMANN, Naturwiss. 29 (1941) 534.

²⁾ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) 47 (1940) 155.

Definitionsgemäß ist die Uneinheitlichkeit U durch die Gleichung

$$U = \frac{P_\eta}{\bar{P}} - 1 \quad (9)$$

bestimmt¹⁾, worin P_η den viscosimetrischen Durchschnittswert des Polymerisationsgrades, \bar{P} den mittleren (z. B. osmotisch bestimmten) Polymerisationsgrad bedeutet. Wie unmittelbar einzusehen, folgt aus (9)

$$U = \frac{K_m}{k_m} - 1, \quad (10)$$

worin sich K_m auf das zu untersuchende Produkt bezieht, während k_m die Konstante völlig einheitlicher Produkte der gleichen polymerhomologen Reihe ist.

Wir können daher auf Grund der in der 5. Spalte von Tabelle 10 angegebenen K_m -Konstanten U ausrechnen, wenn k_m bekannt ist. Daraus, daß, wie schon erwähnt, die K_m -Konstanten einer Fraktion um etwa 4% über derjenigen des völlig einheitlichen Produktes liegen, ergeben sich die k_m -Werte, die in den Überschriften von Tabelle 10 für die jeweiligen Reihen angegeben sind. Aus diesen errechnen sich die U -Werte der letzten Spalte.

Bei stärkerem Abbau sollte sich, wenn für die Molekulargewichtsverteilung die von KUHN²⁾ angegebene Gleichung zutreffen würde, U dem Wert 1 nähern³⁾. Dieses ist, wie man sieht, nicht der Fall, und es ist zunächst zu untersuchen, ob der Effekt etwa durch Meßfehler hervorgerufen wird. Da der durchschnittliche Fehler der K_m -Bestimmung $\pm 2,5\%$ ist, ist der Fehler in $U + 1$ etwa 3 bis 4% und in U dann höchstens $\pm 10\%$, was den gefundenen Effekt nicht erklären kann. Bei den Präparaten A und I ist möglicherweise eine geringe Diffusion bei der osmotischen Messung eingetreten. Jedoch liegt diese weit unter 1%, so daß die Abweichung höchstens zu einem Teil dadurch zustande gekommen sein kann.

Genaue Fraktionierungsversuche, über die in der anschließend veröffentlichten Arbeit berichtet wird, zeigen, daß sich die Verteilung bei zunehmendem Abbau nicht der durch die KUHNsche Gleichung dargestellten nähert, daß der Abbau also anders erfolgt, als bei der Aufstellung dieser Gleichung vorausgesetzt wurde.

¹⁾ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) 48 (1939) 43; 47 (1940) 155.

²⁾ W. KUHN, Ber. dtsh. chem. Ges. 63 (1930) 1503.

³⁾ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) 47 (1940) 155; 51 (1942) 127.

VI. Vergleich mit früheren Messungen.

Vergleichende osmotische und viscosimetrische Messungen sind an Nitrocellulosen in letzter Zeit mehrfach ausgeführt worden, und es sollen deren Ergebnisse im Zusammenhang mit denen dieser Arbeit kurz besprochen werden.

A. DOBRY¹⁾ bestimmte osmotisch das Molekulargewicht einer fraktionierten Nitrocellulose und maß deren Viscosität. Eine Auswertung dieser Messung²⁾ ergab einen K_m -Wert von etwa $8 \cdot 10^{-4}$ bei einem Molekulargewicht von 100000, was mit unseren Werten aus Tabelle 8 gut übereinstimmt.

An stark polymolekularen Nitrocellulosen wurden Messungen von STAUDINGER und SCHULZ²⁾ sowie STAUDINGER und MOHR³⁾ ausgeführt. Diese ergaben K_m -Werte, die zwischen $10 \cdot 0$ und $12 \cdot 9 \cdot 10^{-4}$ lagen, bei Molekulargewichten zwischen 51000 und 443000. Die Streuung der Werte ist ohne weiteres verständlich, da die untersuchten Nitrocellulosen technische Produkte verschiedener Herkunft und Vorbehandlung waren. Leider ist es nicht möglich, die Uneinheitlichkeit dieser Produkte aus ihren K_m -Werten zu berechnen, da ihre k_m -Konstanten nicht bekannt sind, die je nach der möglicherweise vorgenommenen Säurebehandlung etwa zwischen 8 und $10 \cdot 10^{-4}$ liegen können. Auffallend ist jedoch, daß die K_m -Werte niedriger sind als die in Tabelle 10 dieser Arbeit zusammengestellten. Das mag daran liegen, daß bei der technischen Behandlung ein Teil der niederen Polymeren herausgelöst worden ist.

Kürzlich veröffentlichten MEYER und WOLFF⁴⁾ Bestimmungen an einigen technischen Nitrocellulosen. Sie fanden dabei K_m -Werte von im Mittel $6 \cdot 4 \cdot 10^{-4}$, die nach allen unseren Erfahrungen zu niedrig sind⁵⁾. Nun ist, abgesehen von der unkorrekten Auswertungsmethode dieser Verfasser⁶⁾, anzunehmen, daß bei ihren Messungen Diffusion durch die Membran eingetreten war⁷⁾. Wegen der in solchem Fall zu

¹⁾ A. DOBRY, J. Chim. physique 31 (1934) 568; 32 (1935) 50. ²⁾ H. STAUDINGER und G. V. SCHULZ, Ber. dtach. chem. Ges. 68 (1935) 2320. ³⁾ H. STAUDINGER und R. MOHR, Ber. dtach. chem. Ges. 70 (1937) 2320. ⁴⁾ K. H. MEYER und E. WOLFF, Kolloid-Z. 89 (1939) 194. ⁵⁾ Messungen von STAUDINGER und ZAPF (unveröffentlicht) an den gleichen Produkten ergaben, daß deren K_m -Werte

zwar relativ niedrig sind, jedoch noch beträchtlich über den von MEYER und WOLFF angegebenen Werten liegen. ⁶⁾ Vgl. Anm. 9, S. 12. ⁷⁾ Das geht aus den Bemerkungen von CH. G. BOISSONNAS und K. H. MEYER (Helv. chim. Acta 20 (1939) 783) hervor, in denen sie angeben, daß in ihren Osmometern keine konstante Einstellung zu erzielen war.

niedrig gemessenen osmotischen Drucke wird dann das Molekulargewicht zu hoch und der K_m -Wert zu niedrig.

Die erste größere Meßreihe an Nitrocellulosen machten vor längerer Zeit BUCHNER und STEUTEL¹⁾. Eine Auswertung²⁾ der Ergebnisse führte zu einem K_m -Wert von etwa $7 \cdot 10^{-4}$. Auch bei dieser Meßreihe, die mehr orientierenden Charakter hatte, dürfte Diffusion eingetreten sein, zumal es sich um zum Teil ziemlich niedermolekulare und sehr uneinheitliche technische Produkte handelte.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie der Förderungsgemeinschaft der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie danken wir verbindlichst für ihre Unterstützung.

¹⁾ E. H. BUCHNER und H. E. STEUTEL, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam 36 (1933) 671. ²⁾ H. STAUDINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. 67 (1934) 1250.

Freiburg i. Br., Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie
des chemischen Laboratoriums der Universität.

Über die Verteilung der Molekulargewichte in abgebauten Cellulosen und ein periodisches Aufbauprinzip im Cellulosemolekül¹⁾.

Von

G. V. Schulz und E. Husemann.

(Experimentell mitbearbeitet von H. J. Löhmann.)

(Mit 5 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 17. 3. 42.)

Fraktionierungsversuche sowie die Bestimmung der Uneinheitlichkeit durch vergleichende osmotische und viscosimetrische Messungen an nativer und hydrolytisch abgebauter Cellulose führen zu dem Ergebnis, daß das native Cellulosemolekül einen regelmäßigen Aufbau mit langen Perioden besitzt. Die Cellulose aus Baumwolle hat einen einheitlichen Polymerisationsgrad von 3100 ± 100 . In regelmäßigen Abständen sind darin fünf Bindungen eingebaut, deren hydrolytische Spaltungsgeschwindigkeit etwa 10^3 mal höher ist als die der übrigen β -glukosidischen Bindungen. Durch diese rascher spaltenden Bindungen wird das Cellulosemolekül in sechs gleich große Abschnitte vom Polymerisationsgrad 510 ± 20 unterteilt. Reaktionskinetische Messungen zeigen, daß innerhalb dieser Perioden keine rascher spaltenden Sonderbindungen vorkommen.

Es läßt sich sehr wahrscheinlich machen, daß die Sonderbindungen durch in die Kette eingebaute Xylosereste zustande kommen. Diese entstehen möglicherweise durch Decarboxylierung von Glucuronsäureresten.

Die Frage der Entstehung der Cellulose in der Pflanzenzelle wird erörtert. — Der langperiodische Bau der Cellulosemoleküle ermöglicht zwei verschiedene Typen gittermäßiger Anordnung, welche als Grundgitter und Langperiodengitter unterschieden werden. Viele Erscheinungen deuten darauf hin, daß die native Cellulose in Form des Langperiodengitters angeordnet ist, daß dieses jedoch beim Auflösen und Wiederumfällen der Cellulose verlorengeht. Unterschiede in der Löslichkeit sowie im Verhalten gegen Abbauvorgänge bei natürlichen und synthetischen Fasern werden mit diesen beiden Strukturtypen in Zusammenhang gebracht.*

¹⁾ Zur Kinetik des Abbaus von Kettenmolekülen III. Abbaukinetik II: G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) 52 (1942) 1. — Gleichzeitig 294. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen. 79. Mitteilung über Cellulose; 293. Mitteilung vorstehend.

I. Einleitung.

Es ist schon lange bekannt, daß die durch Abbau aus dem nativen Ausgangsprodukt erhaltenen Cellulosen Gemische Polymerhomologer sind¹⁾. Diese als Polymolekularität²⁾ bezeichnete Eigenschaft ist von großem Einfluß auf sämtliche anderen Eigenschaften der Cellulose und ihrer Derivate, wie Viscosität, Löslichkeit, technische Eignung usw., so daß die Notwendigkeit besteht, über sie quantitativ Aufschluß zu erhalten. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war daher zunächst, die Molekulargewichtsverteilung in Cellulosen zu bestimmen, die durch verschiedenartigen Abbau (hydrolytisch und oxydativ, homogen und heterogen) hergestellt waren. Rechnungen, die unter der Voraussetzung gleicher Bindungsfestigkeit aller Grundmoleküle im Makromolekül der Cellulose angestellt waren, ließen das Auftreten bestimmter Verteilungsfunktionen in abgebauten Cellulosen erwarten³⁾, deren Zutreffen durch quantitativ angestellte Fraktionierungsversuche nachgeprüft werden sollte.

Darüber hinaus sollte untersucht werden, in welcher Weise die Molekulargewichte in der nativen Cellulose verteilt sind. Nachdem SVEDBERG nachgewiesen hatte, daß die Proteine vielfach molekular einheitlich sind, wurde dieses auch für Polysaccharide und besonders die Cellulose vermutet⁴⁾. Die Wahrscheinlichkeit hierfür erhöhte sich, als nachgewiesen worden war, daß das Xylan, ein nativ mit dem Polymerisationsgrad 160 vorkommendes Polysaccharid, molekular einheitlich ist⁵⁾.

Für die Untersuchung der Molekulargewichtsverteilung in der nativen Cellulose stehen zwei Wege zur Verfügung: einmal die Fraktionierung dieser selbst; ferner die Ermittlung der Verteilungen in nicht zu stark abgebauten Cellulosen, aus denen man auf die Verteilung im Ausgangsprodukt bzw. dessen Einheitlichkeit Rückschlüsse ziehen kann (Extrapolationsmethode⁶⁾). Bei dem hohen Polymerisationsgrad der nativen Cellulose (wir benutzten Baumwollcellulose, deren Polymerisationsgrad etwa 3000 ist⁷⁾), ist deren Fraktionierung

¹⁾ H. STAUDINGER und H. FREUDENBERGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 2331. H. STAUDINGER, Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin: Springer 1932. ²⁾ G. V. SCHULZ, Z. Elektrochem. **44** (1938) 102. ³⁾ G. V. SCHULZ, Abbaukinetik II.

⁴⁾ H. STAUDINGER und O. SCHWEITZER, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 3132. ⁵⁾ E. HUSEMANN, J. prakt. Chem. **155** (1940) 13; Tabelle 24. ⁶⁾ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 7. Abbaukinetik II.

⁷⁾ H. STAUDINGER und A. W. SOHN, J. prakt. Chem. **155** (1940) 178.

eine nicht ganz leichte Aufgabe, so daß die Sicherheit der Schlußfolgerungen durch parallele Verwendung beider Methoden wesentlich erhöht wird. Sie führten, wie gezeigt werden wird, zu dem Ergebnis, daß das Ausgangsprodukt eine sehr einheitliche Cellulose vom Polymerisationsgrad 3100 ± 100 ist.

Weiter ergab sich jedoch aus den nachfolgend beschriebenen Versuchen, daß bei stärkerem Abbau beträchtliche Abweichungen der experimentell bestimmten von den berechneten Verteilungen auftreten. Die Abbauprodukte mit Polymerisationsgraden unter 1000 sind wesentlich einheitlicher als auf Grund der Annahme gleicher Spaltbarkeit aller Bindungen erwartet werden müßte. Dieses Versuchsergebnis zwingt zu dem Schluß, daß das Cellulosemolekül in regelmäßigen Abständen Bindungen enthält, welche eine höhere Abbaukonstante besitzen als die Masse der übrigen Bindungen, so daß das Molekül bei deren alleiniger Aufspaltung in kleinere Bruchstücke von einheitlicher Länge zerfallen würde.

Zum besseren Verständnis des folgenden sei kurz auf den gegenwärtigen Stand des Problems der Bindungsart der Glucosereste im Cellulosemolekül eingegangen. Durch die Arbeiten von WILLSTÄTTER, ZECHMEISTER, HAWORTH und FREUDENBERG wurde nachgewiesen, daß die β -glucosidische Bindung das hauptsächlichste Verknüpfungsprinzip im Cellulosemolekül ist. Andererseits zeigten STAUDINGER und Mitarbeiter¹⁾, daß das Cellulosemolekül eine sehr lange, hauptvalenzmäßig verknüpfte Kette von Glucoseresten ist, deren Polymerisationsgrad in den Faserzellulosen etwa 3000 ist. Für die Eigenschaften eines solchen Moleküls ist es natürlich von großer Bedeutung, wenn es vereinzelte abweichende Bindungen enthält, jedoch stößt es auf große Schwierigkeiten, diese auf dem Wege einer chemischen Analyse zu finden. FREUDENBERG²⁾ mit theoretischer Mitarbeit von W. KUHN³⁾ untersuchten diese Frage daher auf reaktionskinetischem Wege, indem sie die Hydrolysegeschwindigkeit der Cellulose maßen. Die Methode beruht darauf, daß die Hydrolysegeschwindigkeit einen zeitlichen Gang aufweisen müßte, wenn Bindungen verschiedener Spaltbarkeit im Cellulosemolekül vorlägen. Das Ergebnis ihrer Untersuchung war,

¹⁾ H. STAUDINGER, Buch; H. STAUDINGER und H. SCHOLZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 84. H. STAUDINGER und G. DAUMILLER, Liebigs Ann. Chem. **529** (1937) 219. ²⁾ K. FREUDENBERG und Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 1510. ³⁾ W. KUHN, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 1503.

daß (unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen) mindestens 95% aller Bindungen β -glucosidischer Natur sind.

Nach diesem Versuchsergebnis bleibt die Frage nach den restlichen Bindungen bestehen, eine Frage von erheblicher Bedeutung, wenn man bedenkt, daß es sich in einem Makromolekül vom Polymerisationsgrad 3000 um etwa 100 bis 150 einzelne Bindungen handelt. Da die Genauigkeit der von FREUDENBERG angewandten Methode (Bestimmung der bei der Hydrolyse neu auftretenden Endgruppen) nicht wesentlich gesteigert werden konnte, untersuchte A. AF EKENSTAMM¹⁾ die Kinetik des Abbaus durch zeitliche Verfolgung des Polymerisationsgrades. Einige Mängel, die der EKENSTAMMSchen Methode noch anhafteten, wurden kürzlich durch entsprechende Abänderung derselben behoben²⁾. Als Ergebnis dieser neuen Messungen kann festgestellt werden, daß höchstens 0.2% aller Bindungen im Cellulosemolekül (aus Baumwolle) rascher spalten können als die übrigen β -glucosidischen. Es handelt sich so um etwa fünf bis sechs Bindungen, die möglicherweise abweichend sind.

Indessen kann man durch kinetische Messungen nur feststellen, ob überhaupt rascher spaltende Bindungen im Cellulosemolekül vorhanden sind. Die Frage, wieviel von diesen vorliegen, läßt sich nur ungenau ermitteln, da man aus den Messungen zwei Größen ausrechnen muß, nämlich die Zahl der Bindungen und die Geschwindigkeitskonstante ihrer Spaltung. Ferner kann man aus reaktionskinetischen Messungen allein nichts darüber erfahren, in welcher Weise die rascher spaltenden Bindungen in der Kette angeordnet sind, insbesondere ob diese Anordnung regelmäßig oder unregelmäßig ist.

Über diese Frage erhält man Aufschluß durch Bestimmung der Kettenlängenverteilung in Abbauprodukten des betreffenden Stoffes. Findet man insbesondere Versuchsbedingungen, bei denen sich die Abbaukonstanten der beiden Bindungen hinreichend stark unterscheiden (der Unterschied muß mehrere Größenordnungen betragen), dann kann es gelingen, den Stoff so zu zerlegen, daß nur die Sonderbindungen aufgespalten werden. Die Verteilung der Molekulargewichte in einem so gewonnenen Abbauprodukt gäbe dann unmittelbar Aufschluß über die Verteilung der „schwachen“ Bindungen im intakten

¹⁾ A. AF EKENSTAMM, Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 549. Über Celluloselösungen in Mineralsäuren. Lund 1936. ²⁾ G. V. SCHULZ und H. J. LÖHMANN, J. prakt. Chem. **157** (1941) 238. Vgl. auch Abschnitt VI der vorliegenden Arbeit.

Molekül. Ist der Unterschied der Spaltungsgeschwindigkeit der beiden Bindungen weniger groß, dann treten verhältnismäßig komplizierte Verteilungen auf, aus denen man aber auch die Anzahl und die Anordnung der Bindungen ermitteln kann. Das Problem ist vom reaktionskinetischen Standpunkt aus gelöst, wenn Anzahl, Anordnung und Spaltungskonstanten der Sondergruppen bestimmt sind, was am sichersten durch parallele Messung der Abbaukinetik und der Molekulargewichtsverteilung in den Abbauprodukten geschieht. Das ist das Ziel der vorliegenden sowie weiterer Arbeiten.

In der unmittelbar anschließend erscheinenden Arbeit sind die theoretischen Grundlagen für die Auswertung der Verteilungen gegeben. In der vorliegenden Arbeit werden zunächst die Methodik (Abschn. II) und das Ausgangsprodukt (Abschn. III) beschrieben. Die Verteilungen werden nach zwei unabhängigen Methoden ermittelt: Durch Bestimmung der Uneinheitlichkeit mit Hilfe vergleichender osmotischer und viscosimetrischer Messungen (Abschn. IV) und durch Fraktionierung (Abschn. V). Im Abschnitt VI werden die Ergebnisse dieser Versuche mit früher ausgeführten reaktionskinetischen Messungen verglichen. Im Abschnitt VII werden die Sonderbindungen chemisch charakterisiert, und schließlich wird in den Abschnitten VIII und IX auf einige morphologische Fragen sowie das Problem der Entstehung der Cellulose in der Pflanze eingegangen.

II. Methodisches.

In vorliegender Arbeit wird hauptsächlich der hydrolytische Abbau von Cellulose untersucht. Dieser fand einerseits homogen in 14 mol. Phosphorsäure, andererseits heterogen (d. h. ohne Auflösung) in 0.5 mol. Natriumbisulfatlösung statt. Die Verteilungen, welche hierbei auftreten, sind, wie sich zeigte, in beiden Fällen gleich, wenn natürlich auch die Spaltungsgeschwindigkeit verschieden ist. Genauere Angaben über diese Versuche sind in einer vorangegangenen Arbeit¹⁾ gemacht worden.

Da die Cellulose selbst weder osmotisch gemessen noch gut fraktioniert werden kann, wurden alle Präparate vor ihrer weiteren Untersuchung nitriert. Hierbei tritt keine Veränderung des Polymerisationsgrades ein²⁾, so daß die an den Cellulosenitraten erhaltenen Ergebnisse

¹⁾ E. HUSEMANN und G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) 52 (1942) 1.

²⁾ H. STAUDINGER und R. MOHR, Ber. deutsch. chem. Ges. 70 (1937) 2296.

auch unmittelbar Gültigkeit für die Cellulose selbst besitzen. Es wurde selbstverständlich peinlich darauf geachtet, daß weder beim Abbau noch bei der Nitrierung irgendwelche Anteile der Substanz verloren gingen.

Über die Methodik der Bestimmung der Uneinheitlichkeit durch vergleichende osmotische und viscosimetrische Messungen ist in der vorangegangenen Arbeit¹⁾ ausführlich berichtet worden.

Die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung durch Fraktionierung ist in früheren Arbeiten ausgearbeitet worden²⁾. Die genauen Grundlagen sind in einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung³⁾ noch einmal zusammenfassend diskutiert worden. Bezüglich Art der Auswertung, Bezeichnungsweise und Genauigkeit der Methode sei daher auf diese Arbeit verwiesen. Die Auswertung der höchstmolekularen Fraktion bei der Aufstellung der integralen Verteilungsfunktion ist in der korrigierten Weise vorgenommen worden, die auf S. 180 der erwähnten Arbeit beschrieben ist. Zur Beurteilung der Genauigkeit der nachfolgend mitgeteilten Fraktionierungsversuche sei noch auf den früher gegebenen Nachweis hingewiesen, daß die relative Trennbarkeit polymolekularer Gemische bei steigendem Molekulargewicht nicht abnimmt, wenn man die Bedingungen entsprechend wählt⁴⁾ (gute Temperaturkonstanz, ausreichende Verdünnung).

Cellulosenitrate sind auf Grund ihrer Löslichkeitsverhältnisse besonders gut trennbar. Bezeichnen wir mit ϑ das Trennungsverhältnis, d. h. das Mengenverhältnis eines bestimmten Polymerisationsgrades in den beiden bei der Fällung auftretenden Phasen, so ist die Trennbarkeit durch die Verschiebung des Trennungsverhältnisses mit wachsendem Polymerisationsgrad gegeben. Für die relative Trennbarkeit gilt

$$\frac{d\vartheta}{d \ln \bar{P}} = \ln \varphi,$$

wobei

$$\varphi = \lambda v_2/v_1$$

ist. Hierin ist v_2/v_1 das Volumverhältnis der Lösungsphase und der ausgefällten Phase; λ ist ein Faktor, der im allgemeinen zwischen 1 und 100 liegt. Für Nitrocellulosen ist $\lambda \approx 100^5)$, so daß $\varphi \approx 10^4$ ist. Wie in einer früheren Arbeit⁶⁾ gezeigt wurde, ist bei einem derart großen Wert von φ die Trennbarkeit so gut, daß die

¹⁾ E. HUSEMANN und G. V. SCHULZ, voranstehend. ²⁾ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) 30 (1935) 379; 32 (1936) 27; 46 (1940) 137. G. V. SCHULZ und A. DINGLINGER, Z. physik. Chem. (B) 43 (1939) 47. G. V. SCHULZ und B. JIRGENSONS, Z. physik. Chem. (B) 46 (1940) 105. G. V. SCHULZ und E. NORDT, J. prakt. Chem. 155 (1940) 115. ³⁾ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) 47 (1940) 155. ⁴⁾ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) 46 (1940) 137. ⁵⁾ G. V. SCHULZ und B. JIRGENSONS, loc. cit., S. 125. ⁶⁾ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) 47 (1940) 155.

Verteilungskurve auch bei einem verhältnismäßig wenig uneinheitlichen Stoff ohne wesentlichen Fehler aus Fraktionierungsversuchen ermittelt werden kann.

Wichtig für einen guten Erfolg der Fraktionierung ist es, daß die Ausfällung in Form einer flüssigen Phase geschieht. Die Ausfällung geschah durch Zugabe von Wasser zu Lösungen in Aceton. Die Konzentration der Ausgangslösung war weniger als 1%. Die höchstmolekularen Nitrocellulosen wurden aus 0.1 bis 0.2%igen Lösungen abgeschieden. Unter diesen Bedingungen ist auch beim Polymerisationsgrad 3000 die ausgefällte Phase so reich an Lösungsmittel, daß sie weniger viscos als Glycerin ist. — Die ersten drei Fraktionen wurden in der früher beschriebenen Weise¹⁾ je zweimal gefällt.

Bemerkenswert ist es, daß sich die Acetate und die Nitrates hinsichtlich ihres Fällungsverhaltens sehr stark unterscheiden. Wie wir früher festgestellt hatten, fallen Triacetate auch bei sehr vorsichtiger Zugabe von Fällungsmittel meist in der Form aus, daß das gefällte Produkt die ganze Lösung durchzieht und diese zu einer Gallerte macht. Nach dem Abzentrifugieren zeigt es sich jedoch, daß der Niederschlag nur sehr wenig Lösungsmittel enthält. Außerdem treten starke Verzögerungserscheinungen auf, die die richtige Dosierung des Fällungsmittels sehr erschweren. In Tabelle 1 sind die Fraktionierungen eines Acetates und eines Nitrates von ungefähr gleichem Molekulargewicht und gleicher Molekulargewichtsverteilung einander gegenübergestellt. Obgleich die Anzahl der Fraktionen beim Triacetat größer ist und ferner einzelne Fraktionen bis zu dreimal ausgefällt und wieder aufgelöst wurden²⁾, ist der Erfolg, wie Tabelle 1 zeigt, sehr viel geringer als beim Nitrat.

Tabelle 1a. Fraktionierung eines Triacetates ($P = 585$).

Fraktion	%	P
1	1.6	225
2	11.2	360
3	19.7	430
4	18.6	455
5	4.4	483
6	5.3	643
7	39.2	710

Tabelle 1b. Fraktionierung eines Nitrates ($P = 620$).

Fraktion	%	P
1	10.3	225
2	31.5	570
3	18.5	835
4	16.2	1180
5	23.5	1290

¹⁾ Vgl. G. V. SCHULZ und A. DINGLINGER, loc. cit. ²⁾ G. V. SCHULZ und H. J. LÖHMANN, J. prakt. Chem. 157 (1941) 238.

Die Methodik der im Abschnitt VI besprochenen reaktionskinetischen Messungen ist in einer früheren Arbeit beschrieben worden¹⁾.

III. Das Ausgangsprodukt.

Die ägyptische Baumwolle²⁾, welche dieser Untersuchung zugrunde gelegt wurde, sowie ihre Vorbehandlung ist in der vorangegangenen Arbeit³⁾ beschrieben worden. Die zur Molekulargewichtsbestimmung nötigen Daten sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Der Polymerisationsgrad \bar{P} berechnet sich aus der Viscositätszahl Z_η nach der STAUDINGERSchen Gleichung.

$$P = Z_\eta / K_m \quad (1)$$

Da sich aus der Fraktionierung ergibt, daß das Produkt sehr einheitlich ist, kann man zur Auswertung den für Fraktionen gültigen K_m -Wert benutzen. Für das Nitrat ist dann die K_m -Konstante zu nehmen, die an oxydativ abgebauten Nitrocellulosen bestimmt wurde. Durch Säureeinwirkung wird der K_m -Wert erniedrigt.

Tabelle 2. Molekulargewicht des Ausgangsproduktes.

	Cellulose in SCHWEIZER-Lösung	Nitrocellulose in Aceton
Z_η	1'35	2'60
K_m	$5'0 \cdot 10^{-4}$	$10'2 \cdot 10^{-4}$
\bar{P} nach (1)	2700	2550
\bar{M}	437000	755000

Eine osmotische Molekulargewichtsbestimmung wurde nicht ausgeführt, da hierbei zu große experimentelle Schwierigkeiten auftreten. Wegen der außerordentlich hohen Viscosität, welche die Lösungen eines derart hochmolekularen Produktes haben, lassen sich nicht so konzentrierte Lösungen herstellen, wie es nötig wäre, um ausreichende Steighöhen zu erzielen. Wegen der guten Konstanz der K_m -Werte in polymerhomologen Reihen von Nitrocellulosen (bis $\bar{M} = 371000$), welche in der vorangegangenen Arbeit untersucht wurden, bestehen jedoch keine Bedenken gegen die Anwendung von Gleichung (1) bis zum Molekulargewicht 755000.

¹⁾ G. V. SCHULZ und H. J. LÖHMANN, loc. cit. ²⁾ Die Baumwolle wurde uns freundlicherweise von Herrn Direktor Jeanmaire (Kollnauer Baumwollspinnerei und Weberei) zur Verfügung gestellt. ³⁾ E. HUSEMANN und G. V. SCHULZ, voranstehende Arbeit.

Tabelle 3. Fraktionierung des Cellulosenitrates aus Baumwolle.

Fraktion	%	Z_η	P
1	1'0	0'48	470
2	17'0	1'24	1200
3	30'0	3'00	2940
4	35'9	3'20	3140
5	14'5	3'30	3200

Die Nitrocellulose wurde in der beschriebenen Weise fraktioniert (vgl. Abschn. II). In Tabelle 3 ist das Ergebnis dargestellt. Zwar fällt zeitlich zuerst die höchstmolekulare Fraktion aus; die Numerierung beginnt jedoch mit der niedersten Fraktion, weil dieses für die Aufstellung der Verteilungsfunktionen günstiger ist.

Es zeigt sich, daß die obersten drei Fraktionen innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmende Polymerisationsgrade besitzen, die um etwa 20% über dem des Ausgangsproduktes liegen. Die beiden ersten Fraktionen mit niederen Molekulargewichten enthalten etwa 20% der Masse. Die einfachste Deutung dieses Befundes ist die, daß das native Ausgangsprodukt einen einheitlichen Polymerisationsgrad von 3100 ± 100 hatte und daß ein geringer Anteil davon schon in der Pflanze oder bei der späteren Behandlung oxydativ abgebaut wurde.

Die Einheitlichkeit des Molekulargewichtes der nativen Cellulose wird durch das Ergebnis der nachfolgend beschriebenen Versuche weiter gestützt.

IV. Bestimmung der Uneinheitlichkeit aus osmotischen und viscosimetrischen Messungen.

Wie in früheren Arbeiten gezeigt wurde, gewinnt man durch Vergleich von osmotischen und viscosimetrischen Bestimmungen ein quantitatives Maß der Uneinheitlichkeit¹⁾. Bezeichnet P den mittleren Polymerisationsgrad, wie man ihn aus osmotischen Messungen erhält, und P_i den Durchschnittspolymerisationsgrad, wie er aus viscosimetrischen Messungen nach (1) mit Hilfe der für einheitliche Produkte geltenden K_m -Konstante zu erhalten ist, so gilt für die Uneinheitlichkeit

$$U = \frac{P_i}{P} - 1. \quad (2)$$

Praktisch geht man so vor, daß man durch osmotische Messungen \bar{P} und durch viscosimetrische Messungen Z_i bestimmt. Aus (1)

¹⁾ Vgl. besonders G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) 47 (1940) 155.

ergibt sich dann ein K_m -Wert, der um so höher ist, je uneinheitlicher der Stoff ist. Hat man sich durch entsprechende Messungen an scharf fraktionierten Produkten die k_m -Konstante für einheitliche Vertreter der betreffenden polymerhomologen Reihe (bezeichnet durch kleines k) beschafft, so kann man an Stelle von (2) die Gleichung

$$U = \frac{K_m}{k_m} - 1 \quad (3)$$

verwenden. Für die hier untersuchten Nitrocellulosen wurde k_m in der vorangegangenen Arbeit bestimmt. Die Werte sind in den Teilüberschriften der Tabelle 4 mit angegeben.

In Tabelle 4 sind eine Reihe von derartigen Messungen an hydrolytisch abgebauten Cellulosen zusammengestellt. Der Abbaugrad β ergibt sich aus

$$\beta = P_0 / \bar{P}, \quad (4)$$

worin P_0 den Polymerisationsgrad des Ausgangsproduktes, also in diesem Fall 3100 bedeutet.

Tabelle 4.

Uneinheitlichkeit aus osmotischen und viscosimetrischen Messungen.

Präparat	Z_{η}	\bar{P} (osmot.)	β	K_m nach (1)	U nach (3)
Homogen in H_3PO_4 abgebaut; $k_m = 7.75 \cdot 10^{-4}$.					
A	0.190	156	19.7	12.2	0.575
B	0.76	620	5.00	12.3	0.59
C	1.03	876	3.53	12.9	0.665
Heterogen in $KHSO_4$ abgebaut; $k_m = 8.1 \cdot 10^{-4}$.					
I	0.350	268	11.6	13.1	0.615
K	0.445	363	8.55	12.3	0.52
L	0.59	467	6.64	12.6	0.555
M	0.79	610	5.08	13.0	0.605
N	1.02	770	4.03	13.25	0.63
O	1.27	910	3.41	14.0	0.73
P	1.60	1250	2.48	12.8	0.58

Es zeigt sich, daß U bei wachsendem Abbau durch ein Maximum und Minimum läuft. Das kommt deutlich in Abb. 1 zum Ausdruck, in der die Uneinheitlichkeit in Abhängigkeit vom Abbaugrad graphisch dargestellt ist.

In einer früheren Arbeit wurde berechnet, in welcher Weise die Uneinheitlichkeit eines aus Kettenmolekülen aufgebauten Stoffes bei wachsendem Abbau zunehmen muß, wenn folgende beiden Voraussetzungen vorliegen:

1. Der Ausgangsstoff ist von einheitlicher Kettenlänge;
2. Die Geschwindigkeitskonstante der Aufspaltung ist für sämtliche Bindungen gleich.

Unter diesen Voraussetzungen gilt

$$U = \frac{2\beta}{(\beta-1)^2} (e^{1-\beta} + \beta - 1) - 1. \quad (5)$$

Die nach (5) zu erwartende Beziehung zwischen U und β ist als gestrichelte Linie in Abb. 1 eingezeichnet.

Nun zeigt es sich, daß die tatsächlich auftretenden Werte von U in ausgeprägter Weise von dieser erwarteten Funktion abweichen. Die Differenz zwischen Rechnung und Experiment liegt weit außerhalb der Fehlergrenze, für die sich aus den Messungen der vorangegangenen

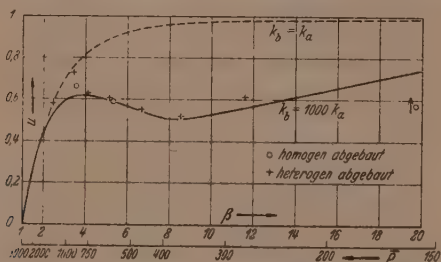


Abb. 1: Uneinheitlichkeit in Abhängigkeit vom Abbaugrad β

----- nach Gleichung (5) berechnet, ——— gefunden nach Gleichung (6).

Arbeit höchstens $\pm 10\%$ ergab. Hieraus ist zu schließen, daß mindestens eine der beiden obigen Voraussetzungen für die Cellulose nicht zutrifft. Aus den Versuchen des Abschnittes III ergab sich, daß Voraussetzung (1) weitgehend gültig ist, die Abweichung muß also durch Nichtzutreffen der zweiten Voraussetzung bedingt sein.

Demnach ist also anzunehmen, daß im Cellulosemolekül rascher spaltende Bindungen vorhanden sind, und daß diese regelmäßig über die Kette verteilt sind. Wäre die Verteilung unregelmäßig, so würde zwar die Abbaugeschwindigkeit von den „schnelleren“ Bindungen beeinflusst werden (was sich reaktionskinetisch bemerkbar machen würde), jedoch bliebe die Molekulargewichtsverteilung in abgebauten Produkten von ihnen unberührt.

In der anschließend veröffentlichten Arbeit ist die Abhängigkeit der Uneinheitlichkeit vom Abbaugrad unter der Voraussetzung

berechnet worden, daß von einheitlichen Kettenmolekülen ausgegangen wird, in denen sich in gleichmäßigen Abständen rascher spaltende Bindungen befinden. Hierbei ergab sich

$$U = \frac{2,3}{\alpha_a P_0} \sum_{N=1}^{N_0} \left\{ m_N \left[1 - \frac{1 - (1 - \alpha_a)^{N P_0}}{\alpha_a N P_0} \right] \right\} - 1, \quad (6a)$$

$$\text{wobei} \quad m_N = N \alpha_a^2 (1 - \alpha_a)^{N-1} \left(1 + \frac{2}{\alpha_a N_0} - \frac{N+1}{N_0} \right) \quad (6b)$$

ist. N_0 ist die Anzahl der Abschnitte, in die das Kettenmolekül durch die Lockerstellen unterteilt wird. P_0 ist der Polymerisationsgrad dieser Abschnitte, so daß

$$P_0 = N_0 P_s \quad (7)$$

ist. Ferner sind α_a bzw. α_b die Bruchteile der aufgespaltenen a -Bindungen (normale Bindungen) bzw. b -Bindungen (lockerere Bindungen). Die zusammengehörigen Werte α_a , α_b und β ergeben sich mit Hilfe einfacher reaktionskinetischer Gleichungen aus dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der beiden Bindungen k_a und k_b .

Die ausgezogene Kurve in Abb. 1 ist nach (6) mit folgenden Zahlenwerten berechnet:

$$P_0 = 3000; \quad P_s = 500; \quad N_0 = 6; \quad k_b/k_a = 10^{-3}.$$

Man sieht, daß die gemessenen Werte recht gut durch diese Kurve erfaßt werden. Ob die kleine Abweichung bei $\beta = 3,5$ reell ist, muß noch untersucht werden. Der niedrige Wert bei $\beta = 19,7$ ist hauptsächlich dadurch bedingt, daß die osmotische Messung wegen Diffusion ein etwas zu hohes Molekulargewicht geliefert hat¹⁾. Bemerkenswert ist, daß der homogene Abbau zum gleichen Ergebnis wie der heterogene führt.

Als wahrscheinlichste Werte für die Konstanten der hier untersuchten Cellulose ergeben sich die folgenden:

$$P_0 = 3100 \pm 100; \quad P_s = 500 \pm 50; \quad N_0 = 6; \quad k_b/k_a = 10^{-3} \pm 10^{-4}.$$

Durch die im nächsten Abschnitt geschilderten Fraktionierungsversuche konnten diese Werte bestätigt und zum Teil noch präzisiert werden.

V. Fraktionierungsversuche.

An einem Teil der im vorigen Abschnitt besprochenen Präparate wurden quantitative Fraktionierungen durchgeführt. In Tabelle 5 ist das Ergebnis für die in Phosphorsaure abgebauten Präparate dargestellt. Die sich aus den Fraktionen unmittelbar ergebende integrale Verteilungsfunktion (Spalte 3 der Tabellen) ist als Kurve 1 in den

¹⁾ Vgl. die voranstehende Arbeit.

Abb. 2A bis D aufgetragen. Durch graphische Differentiation dieser Kurven findet man die Massenverteilung. Diese gibt an, wieviel Gramm von dem auf der Ordinate aufgetragenen Polymerisationsgrad in 1 Gramm des polymolekularen Stoffes enthalten ist (rechter Maßstab).

Tabelle 5. Fraktionierung der in Phosphorsäure abgebauten Präparate.

Fraktion	%	$I(P) \cdot 10^3$	Z_η	\bar{P}
Präparat D; $\bar{P} = 1050$.				
1	1'95	0'97	nicht meßbar ¹⁾	
2	9'50	6'7	0'625	780
3	20'9	21'9	0'81	1005
4	45'6	55'15	1'235	1530
5	22'05	77'95	1'98	2460
Präparat B; $\bar{P} = 620$.				
1. Fraktionierung:				
1	10'3	5'15	0'180	225
2	31'5	27'05	0'46	570
3	18'5	51'05	0'67	835
4	16'2	68'4	0'95	1180
5	23'5	76'5	1'04	1290
2. Fraktionierung:				
1	2'3	1'15	nicht meßbar ¹⁾	
2	16'0	10'3	0'435	540
3	32'9	34'75	0'55	685
4	14'6	48'5	0'84	1045
5	6'8	59'2	0'845	1050
6	14'5	69'85	0'855	1062
7	12'9	87'1	1'17	1475
Präparat A; $\bar{P} = 156$.				
1	1'7	0'85	0'042	55
2	10'0	6'7	0'047	58'5
3	6'6	15'0	0'079	98
4	17'2	26'9	0'116	144
5	18'1	44'55	0'168	208
6	31'1	69'2	0'224	278
7	7'0	88'2	0'316	394
8	8'3	91'7	0'427	570
Präparat 40/50; $\bar{P} = 45$.				
1	0'8	0'4	nicht meßbar ¹⁾	
2	8'2	4'9	0'0161	20
3	17'4	17'7	0'0235	29
4	27'2	40'1	0'370	46
5	18'2	62'7	0'063	78
6	21'2	82'4	0'130	161
7	7'0	93'0	0'205	255

¹⁾ Die Fraktion war teilweise unlöslich.

Als gestrichelte Linien sind die Verteilungskurven eingetragen, welche man bei gleichem Abbaugrad erhalten würde, wenn alle Bindungen im Cellulosemolekül gleich schnell spalten würden. Es würde dann gemäß den früher durchgeführten Rechnungen

$$m_P = P \left(\frac{\beta - 1}{P_0} \right)^2 e^{-P(\beta - 1)/P_0} \left(1 + \frac{2}{\beta - 1} - \frac{P}{P_0} \right) \quad (8)$$

und

$$I(P) = 1 - e^{-P(\beta - 1)/P_0} \left[1 - (\beta - 1) \left(\frac{P^2}{P_0^2} - \frac{P}{P_0} \right) \right] \quad (9)$$

sein. Es zeigt sich wieder, daß bei den Präparaten mit mittlerem Abbaugrad (A bis C) charakteristische Abweichungen von den so berechneten Kurven auftreten. Die Verteilungen sind beträchtlich einheitlicher als es den Gleichungen (8) und (9) entspricht, indem die mittleren Polymerisationsgrade zu häufig und die extremen Polymerisationsgrade zu schwach vertreten sind. Die Abweichung liegt also im gleichen Sinne wie bei der im vorigen Abschnitt behandelten Uneinheitlichkeit.

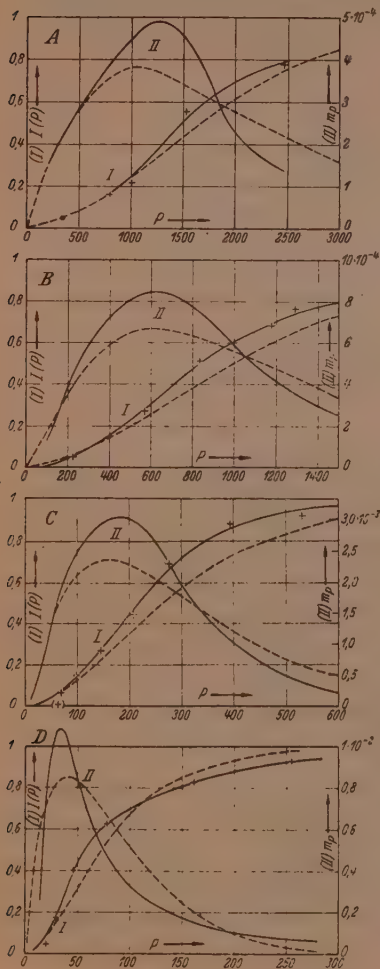


Abb. 2. Verteilungskurven der homogen in Phosphorsäure abgebauten Cellulosen.

experimentelle Kurven.

--- nach (8) bzw. (9) berechnet

I: integrale Verteilungsfunktion:

II: Massenverteilungsfunktion.

Von den heterogen abgebauten Präparaten wurden zwei fraktioniert. Das Ergebnis ist in Tabelle 6 zusammengestellt und in Abb. 3 graphisch aufgetragen. Die Kurven wurden so gelegt, daß die Streuung der Punkte weitgehend ausgeglichen wurde. Man sieht wieder, daß ähnliche Ab-

Tabelle 6. Fraktionierung der in Kaliumbisulfat (heterogen) abgebauten Präparate.

Fraktion	%	$I(P) \cdot 10^2$	Z_h	\bar{P}
Präparat M; $\bar{P} = 610$.				
1	5'35	2'7	0'130	155
2	6'15	8'4	0'259	351
3	39'5	31'3	0'592	705
4	24'0	63'0	0'97	1150
5	25'0	75'0	1'18	1400
Präparat I; $\bar{P} = 268$.				
1	3'3	1'65	0'065	75
2	16'3	11'5	0'143	170
3	18'6	28'9	0'230	273
4	24'7	50'5	0'387	460
5	20'6	73'2	0'438	520
6	16'5	83'5	0'580	690

weichungen wie bei den Phosphorsäurepräparaten auftreten.

In der anschließend veröffentlichten Arbeit sind zwei Verteilungen unter der Annahme regelmäßig verteilter schwächerer Bindungen für die Abbaugrade 4'47 und 9'4 durchgerechnet und in den Abb. 4 und 5 jener Arbeit graphisch dargestellt worden. Der Abbaugrad entspricht ziemlich genau den Präparaten B (bzw. M) und I. Ein Vergleich der integralen Verteilungskurven zeigt, daß die Abweichung zwischen der experimentell ermittelten und der nach (9) berechneten Funktion in Richtung und Betrag recht genau der Abweichung entspricht, welche

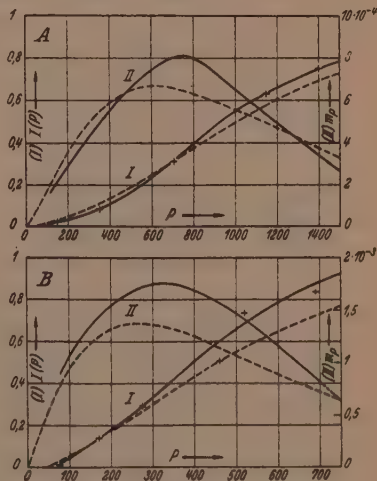


Abb. 3. Verteilungskurven der mit Kaliumbisulfat heterogen abgebauten Cellulosen (Bezeichnung wie in Abb. 2).

die in der nachfolgenden Arbeit nebeneinandergestellten Integralkurven aufweisen. Diese wurden einerseits für gleiche Spaltbarkeit aller Bindungen, andererseits für das Vorliegen regelmäßig angeordneter schwächerer Bindungen berechnet.

Würde man die hier behandelten Präparate in eine sehr große Anzahl von Fraktionen zerlegen, so müßte die daraus gewonnene Integralfunktion den sehr unregelmäßigen Verlauf nehmen, der in den Abb. 4B und 5B der nachfolgenden Arbeit mit ausgezogenen Linien dargestellt ist. Die Durchführung derartiger Versuche wäre jedoch außerordentlich zeitraubend, so daß vorläufig davon abgesehen wurde. Aussichtsreich erscheint es jedoch, die Fraktionierungen derart durchzuführen, daß man einzelne besonders ausgeprägte Stufen findet. Diese würden es dann erlauben, die Abstände der Lockerstellen mit größerer Schärfe zu ermitteln, als es mit Hilfe der im vorigen Abschnitt dargestellten U -Kurve möglich ist.

Nun ist auf Grund der Rechnungen der nachfolgenden Arbeit zu erwarten, daß bei einem Abbaugrad von $\beta=5$ die Bruchstücke aus zwei Abschnitten ($P \approx 1000$), und bei einem Abbaugrad von $\beta=9$

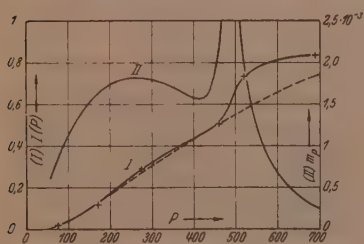


Abb. 4. Verteilungskurve von Präparat I.

bis 10 die Bruchstücke aus einem Abschnitt ($P \approx 500$) in großer Menge auftreten. Es wurde daraufhin das Präparat B noch einmal fraktioniert, wobei besonders am Anfang die Fraktionen sehr eng gelegt wurden. Wie Tabelle 5 zeigt, ist unter diesen Umständen eine Anhäufung der Polymerisationsgrade um etwa 1050 herum festzustellen. Demnach wäre $P_s = 525$. Andererseits zeigt die Fraktionierung des Präparates I eine ausgesprochene Unstetigkeit zwischen den Polymerisationsgraden 460 und 520. Genaue Nachmessungen der entsprechenden Mengen und Polymerisationsgrade ergaben, daß diese Unstetigkeit nicht durch Versuchsfehler bedingt ist. Es wurde daher in Abb. 4 noch einmal die integrale Verteilungsfunktion mit sehr enger Anpassung an die Meßpunkte gezeichnet (ohne Ausgleich der Schwankungen). Die daraus ermittelte Massenverteilungsfunktion zeigt ein starkes Maximum bei $P = 490$. Wir hätten also hier die Länge der einzelnen Abschnitte vor uns. Das Mittel aus diesen beiden Be-

stimmungen ergibt $P_n = 510 \pm 25$. Das ist eine wesentliche Präzisierung gegenüber dem im vorigen Abschnitt aus der Uneinheitlichkeit entnommenen Wert von 500 ± 50 .

Bei dem am stärksten abgebauten Präparat war leider eine genaue osmotische Bestimmung nicht möglich, da die niedermolekularen Anteile aus ihm bereits durch die Membran diffundieren. Aus der Viscositätszahl läßt sich sein Polymerisationsgrad auch nicht exakt berechnen, da sein K_m -Wert nicht genau bekannt ist. Daher kann man nur sagen, daß der mittlere Polymerisationsgrad dieses Präparates zwischen 40 und 50 liegt. Seine Verteilungskurve zeigt eine besonders große Uneinheitlichkeit (Tabelle 5, Abb. 2D). Diese ist sogar etwas größer als unter der Annahme gleicher Spaltbarkeit aller Bindungen berechnet wurde, indem die mittleren Polymerisationsgrade zu selten, dagegen die Polymerisationsgrade unter 50 und über 200 zu häufig sind. Man könnte daraus schließen, daß die in einem größeren Bereich in der Nähe des Kettenendes liegenden Bindungen allgemein etwas schneller spalten als die in der Mitte liegenden, was mit reaktionskinetischen Messungen (Abschn. VI) gut übereinzustimmen scheint. Doch soll über diese Frage erst nach einer genaueren Untersuchung ein abschließendes Urteil abgegeben werden.

VI. Kinetik des hydrolytischen Abbaus.

In diesem Abschnitt wird auf Messungen eingegangen, welche in einer früheren Arbeit¹⁾ das Problem der rascher spaltenden Bindungen vom reaktionskinetischen Standpunkt aus untersuchten. Bei diesen Messungen wurde in folgender Weise vorgegangen. Es wurde eine polymerhomologe Reihe verschieden stark hydrolytisch abgebauter Cellulosen hergestellt. Die Abbaugeschwindigkeit jedes Vertreters dieser Reihe in homogener Lösung in Phosphorsäure wurde durch Bestimmung der Abnahmegeschwindigkeit des Polymerisationsgrades gemessen. Befinden sich rascher spaltende Bindungen im Molekül, so muß in einer solchen Reihe die Geschwindigkeitskonstante des hydrolytischen Abbaus mit dem Polymerisationsgrad abnehmen, während sie beim Vorhandensein von nur einer Art von Bindungen unabhängig vom Polymerisationsgrad sein muß. Der Polymerisationsgrad wurde viscosimetrisch bestimmt.

Bei dieser Art der Messung muß jedoch beachtet werden, daß der viscosimetrische Durchschnittspolymerisationsgrad bei polymolekularen Stoffen vom mittleren Polymerisationsgrad abweicht. Um vergleichbare Werte zu erhalten, müssen die verschiedenen Polymeren gleiche Uneinheitlichkeit haben oder am besten ganz einheitlich sein²⁾. Dieses wurde weitgehend dadurch erreicht, daß

¹⁾ G. V. SCHULZ und H. J. LÖHMANN, loc. cit.
Bedingungen vgl. besonders Abbaukinetik II.

²⁾ Über die genaueren

die Präparate, an denen der Abbau gemessen wurde, vorher scharf fraktioniert worden waren.

In Tabelle 7 ist das Ergebnis dieser Messungen noch einmal zusammengestellt. Wenn wir zunächst von den Präparaten 1 und 2 absehen, ergibt sich folgendes. Im Bereich der Polymerisationsgrade 482 bis 131 ist die Geschwindigkeitskonstante k des Abbaus innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig vom Polymerisationsgrad. Bei niedrigeren Polymerisationsgraden beschleunigt sich der Abbau.

Tabelle 7. Geschwindigkeitskonstante des hydrolytischen Abbaus einer Reihe fraktionierter Cellulosen (in 13'1 mol. Phosphorsäure bei 29° C).

Nr.	\bar{P}	$k \cdot 10^6$ in Min. ⁻¹
1	1530	6'08
2	1010	6'48
3	482	6'52
4	383	6'63
5	174	6'61
6	131	6'66
7	60	8'37
8	32	9'99
9	19'5	23'5

Letzteres kommt zum Teil daher, daß der am Ende befindliche Glucoseresest mit einer höheren Geschwindigkeitskonstante abgespalten wird¹⁾. Allerdings reicht dieser Vorgang nicht dazu aus, um den Effekt vollständig zu erklären. Man muß noch annehmen, daß ein größerer Bereich am Kettenende rascher hydrolysiert, was mit den im vorigen Abschnitt geschilderten Fraktionierungsversuchen gut übereinstimmt, aber noch genauer untersucht werden soll.

Die Abbaugeschwindigkeit der Präparate 1 und 2 ist scheinbar übereinstimmend mit derjenigen der niederen Präparate, woraus damals der Schluß gezogen wurde, daß sich im Cellulosemolekül keine rascher spaltenden Bindungen befinden. Dieser Schluß ist jedoch nicht zwingend, da diese Präparate nicht fraktioniert waren. Wir hatten damals angenommen, daß bei dem verhältnismäßig schwachen Abbau dieser Präparate ihre Uneinheitlichkeit noch nicht sehr groß war, so daß sie mit den anderen Präparaten vergleichbar wären. (Genauere Rechnungen²⁾ und die Bestimmungen der vorliegenden Arbeit zeigten jedoch, daß dieser Schluß nicht zutreffend ist. Die Präparate sind im Gegenteil beträchtlich uneinheitlicher als die

¹⁾ K. FREUDENBERG sowie W. KUHN, loc. cit.
kinetik II.

²⁾ G. V. SCHULZ, Abbau-

anderen Präparate, so daß ihre Abbaukonstante noch um einen gewissen Betrag zu erhöhen ist.

Wir können demnach aus den bisher vorliegenden kinetischen Messungen nur den Schluß ziehen, daß unterhalb eines Polymerisationsgrades von etwa 500 keine rascher spaltenden Bindungen im Cellulosemolekül aus Baumwolle vorkommen. Das so modifizierte Ergebnis der reaktionskinetischen Messungen steht somit in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit. Es ist geplant, auf Grund der jetzt erreichten besseren Kenntnis über das Cellulosemolekül und der Rechnungen der vorangegangenen Arbeit¹⁾ eine genaue Bestimmung der Hydrolysenkonstanten der beiden im Cellulosemolekül vorkommenden Bindungsarten vorzunehmen.

A. AF EKENSTAMM²⁾ nahm bereits auf Grund früherer Versuche über die Hydrolysegeschwindigkeit der Cellulose in Phosphorsäure an, daß rascher spaltende Bindungen („native Bindungen“) vorliegen. Wir glaubten damals auf Grund unserer Versuche, diese Annahme ablehnen zu müssen, was wir jetzt auf Grund unserer neuen Versuche zurücknehmen. Ob allerdings die Effekte, die seinerzeit AF EKENSTAMM zu seiner Auffassung geführt hatten, reell sind, muß noch nachgeprüft werden, denn die Einwände, die wir gegen seine Auswertungsart (besonders bei den höheren Polymerisationsgraden) erhoben hatten, bleiben bestehen.

VII. Chemische Charakterisierung der rascher spaltenden Bindungen.

In der früheren Arbeit wurde bereits die Frage besprochen, welche Arten von Bindungen in der Cellulose außer den β -glucosidischen vorkommen können. Auszuschließen sind für die native Cellulose esterartige Bindungen, da diese in alkalischer Lösung rasch aufgespalten werden, während die Cellulose in der stark alkalischen SCHWEIZER-Lösung lange haltbar ist, wenn man Sauerstoff ausschließt. Die Estergruppe, deren Vorhandensein STAUDINGER und SOHN¹⁾ in oxydativ behandelten Cellulosen nachwiesen, sind daher mit den von uns aufgefundenen rascher spaltenden Bindungen nicht identisch.

Naheliegend ist dagegen die Annahme, daß in die Cellulosekette außer Glucose noch in geringer Menge andere Monosaccharide eingebaut sind. In Frage hierfür käme besonders die Xylose, welche in pflanzlichen Zellwänden (besonders verholzten) in reichlicher Menge

¹⁾ G. V. SCHULZ, Abbaukinetik II. ²⁾ A. AF EKENSTAMM, loc. cit. ³⁾ Nach H. STAUDINGER und A. W. SOHN kommen bei oxydativem Abbau Esterbindungen in das Cellulosemolekül.

als Xylan vorhanden ist. In der Tat spaltet die β -glucosidische Bindung der Xylose um drei Größenordnungen rascher als die der Glucose.

Wir verglichen, um dieses festzustellen, in einigen Messungen die Hydrolysenkonstanten der Cellulose und des Xylans. In Phosphorsäure spaltet Xylan derart rasch, daß die Messung nicht gut ausführbar ist. Wir nahmen daher den Abbau heterogen in 0.5 mol. Kaliumbisulfat vor. Die Abbaukonstante k ist durch die Gleichung

$$\frac{dn}{dt} = -kn \quad (10)$$

definiert, wobei n die Zahl der vorhandenen Bindungen ist. Bestimmt man an unfraktionierten Produkten den Abbau durch Messung des Polymerisationsgrades, so ist bei gleicher Bedeutung von k wie in (10)¹⁾

$$k = \frac{1}{t} \left[\frac{U_t + 1}{P_{\eta(t)}} - \frac{U_a + 1}{P_{\eta(a)}} \right]. \quad (11)$$

Hierin ist P_r der viscosimetrisch bestimmte Polymerisationsgrad, U die Uneinheitlichkeit. Der Index a bezieht sich auf den Anfang der Messung, t auf die Zeit t . Die Präparate waren nicht fraktioniert.

Tabelle 8.

Vergleichende Abbauversuche an Cellulose und Xylan in $KHSO_4$.

Zeit Min.	P_{η}	$U + 1$	k (Min. ⁻¹) nach (11)
Cellulose; Versuch 1.			
0	450	1'55	} 2'38 · 10 ⁻⁷
3950	367	1'61	
Cellulose; Versuch 2.			
0	366	1'61	} 2'37 · 10 ⁻⁷
8400	264	1'66	
Xylan.			
0	150	1'00	} 3'70 · 10 ⁻⁴
30	91	1'63	

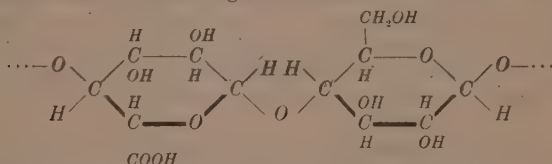
Die Werte von U sind für die Cellulose nach Abb. 1 interpoliert. Das Xylan war bei Beginn der Messung einheitlich²⁾. Die Uneinheitlichkeit nach Abbau auf den viscosimetrisch gemessenen Polymerisationsgrad 91 wurde nach der früheren Arbeit bestimmt³⁾. Die Versuche ergeben, daß unter gleichen Bedingungen das Xylan 1500mal schneller spaltet als die Cellulose, was mit den Ergebnissen der anderen Messungen dieser Arbeit befriedigend übereinstimmt.

¹⁾ Vgl. G. V. SCHULZ, Abbaukinetik II.

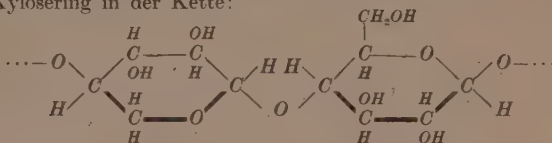
²⁾ E. HUSEMANN, J. prakt. Chem.

155 (1940) 13. ³⁾ G. V. SCHULZ, Abbaukinetik II, Abb. 4 (bei Abbau von $P = 150$ auf 91 ist $\beta' = 1'65$).

Es läßt sich weiter wahrscheinlich machen, daß die Xylosereste nicht von vornherein in der Cellulose vorhanden sind, sondern als solche erst bei der Behandlung entstehen. Es ist bekannt, daß die Cellulose Carboxylgruppen enthält¹⁾, die wahrscheinlich die Stelle der primären alkoholischen Gruppe einnehmen. Ein derartiges Stück der Cellulosekette hätte dann folgenden Aufbau:



Bei alkalischer Behandlung, wie sie bei der Reinigung der Cellulose angewandt wurde, tritt leicht Decarboxylierung ein, und es entsteht ein Xylosering in der Kette:



Die zwischen diesen beiden Pyranringen liegende Bindung muß danach ungefähr die Hydrolysenkonstante des Xylans erhalten. Möglicherweise ist jedoch das Eintreten der Decarboxylierung für die Erhöhung der Hydrolysenkonstante nicht notwendig, denn es wäre denkbar, daß bereits der Übergang der primären Alkoholgruppe in eine Carboxylgruppe diesen Effekt bewirkt.

Die eben vorgetragene Annahme wird dadurch stark gestützt, daß die Anzahl der in einem Cellulosemolekül vorkommenden Carboxylgruppen auffallend gut mit der in dieser Arbeit bestimmten Zahl der Lockerstellen übereinstimmt. HUSEMANN und WEBER²⁾ fanden, daß in der nativen Baumwollcellulose auf 520 bis 530 Glucosereste eine Carboxylgruppe kommt. Daß diese tatsächlich in das Cellulosemolekül eingebaut sind, wurde dadurch bewiesen, daß der Carboxylgehalt bei mehrmaligem Umfällen fast völlig konstant bleibt.

Wenn unsere Auffassung zutrifft, dann wären die Carboxylgruppen von großer Bedeutung für die chemische Resistenz der

¹⁾ E. SCHMIDT und Mitarbeiter, Cellulosechem. 13 (1932) 129. ²⁾ E. HUSEMANN und O. H. WEBER, J. prakt. Chem. 159 (1942) 334.

Cellulose. Je mehr Carboxylgruppen sich in einer bestimmten Celluloseart befinden, um so empfindlicher ist diese gegen hydrolytische Einwirkungen. Wie noch im Gang befindliche Versuche zeigen, scheinen die Carboxylgruppen auch den oxydativen Abbau zu erleichtern. Nun konnten kürzlich HUSEMANN und WEBER¹⁾ zeigen, daß die aus Hölzern gewonnenen Cellulosen etwa viermal mehr Carboxylgruppen enthalten als die Faserzellulosen. Hiermit dürfte es zusammenhängen, daß die Holzzellstoffe und die aus ihnen aufgebauten synthetischen Fasern, wie zahlreiche Versuche zeigten²⁾, chemisch weniger beständig sind als die natürlichen Baumwollfasern.

VIII. Bildung der Cellulose in der Pflanze.

Die chemischen Vorgänge, bei denen die hochpolymeren Stoffe in den Organismen entstehen, bereiten heute noch dem Verständnis große Schwierigkeiten. Nimmt man an, daß die Cellulose durch Kondensation aus Glucose entsteht, so scheint hier ein Widerspruch zur Thermodynamik vorzuliegen. Synthetisch kann man Kondensationsprozesse nur dann so leiten, daß makromolekulare Stoffe entstehen, wenn man dafür sorgt, daß das bei der Kondensation entstandene Wasser vollständig aus dem System entfernt wird. Sonst bildet sich ein Kondensationsgleichgewicht (zwischen Aufbau und Spaltung) aus, welches die Kettenlänge stark begrenzt³⁾. Bei der großen Menge von Wasser, das in den Pflanzenzellen vorhanden ist, könnten auf Grund eines Gleichgewichtsprozesses allenfalls Oligosaccharide, jedoch nicht Polysaccharide mit Polymerisationsgraden in der Größenordnung 10^3 entstehen. Man muß daher annehmen, daß die Cellulose nicht unmittelbar aus der Glucose, sondern auf einem Umweg (vielleicht über ein Anhydrid) entsteht. Die STAUDINGERSche Annahme⁴⁾, daß die Cellulose nicht homogen im Protoplasma, sondern analog der Bildung der Polyoxymethylene direkt durch Anlagerung der Monomeren an das sich bildende Gitter entsteht, erscheint unter diesem Gesichtspunkt als recht einleuchtend.

Eine weitere Aufgabe ist es, zu erklären, auf welchem Wege die Pflanze es zustande bringt, langkettige Moleküle von einheitlicher

¹⁾ E. HUSEMANN u. O. H. WEBER, loc. cit. ²⁾ H. STAUDINGER u. F. REINEKE, Papier-Fabrikant **36** (1938) 5, 489. Fortschr. d. Chem., Physik u. Techn. makromolekularer Stoffe **1** (1939) 17. Vgl. jedoch auch H. STAUDINGER und J. JURISCH, Melliand Textilber. **1939**, S. 693. ³⁾ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (A) **182** (1937) 127. ⁴⁾ H. STAUDINGER und R. SIGNER, Liebigs Ann. Chem. **474** (1929) 267.

Größe zu erzeugen. Auf synthetischem Weg erhält man im makromolekularen Bereich immer nur polymolekulare Gemische derart, daß man durch Variation der Versuchsbedingungen zwar das mittlere Molekulargewicht, jedoch nicht (oder nur in sehr beschränktem Umfang) die Verteilung der Molekulargewichte beeinflussen kann. Es ist durch die Untersuchungen von A. KOSSEL, WALDSCHMIDT-LEITZ, SVEDBERG u. a. an Proteinen bekannt, daß die lebenden Organismen große Moleküle mit streng gesetzmäßigem Bauplan und einheitlicher Größe aufbauen können. Indessen liegt das Problem bei der Cellulose etwas anders. Bei den Proteinen bedeutet die Anlagerung jeder Aminosäure einen chemisch besonderen Vorgang. Die Baumwollcellulose besteht jedoch aus ganz gleichförmig aufgebauten Abschnitten von der Länge 510, so daß es fast so aussieht, als ob die Pflanze bis 510 zählen könnte. Diese Erscheinung ließe sich von folgenden beiden Seiten her verstehen:

1. Es fällt auf, daß die Abschnittlänge der Cellulose ziemlich genau der Zahl $2^9 = 512$ entspricht. Der Polymerisationsgrad der Cellulose wäre demnach $2^{10} \cdot 3 = 3072$. Man könnte sich daraufhin vorstellen, daß eine gestaffelte Serie von Fermenten der Reihe nach Ketten von 2, 4, 8, 16 usw. Glucoseresten aufbaut. Jede dieser Kondensationen wäre ein chemisch anderer Vorgang¹⁾.

2. Ein anderer Weg wäre der, daß die Kettenlänge der Moleküle durch den morphologischen Aufbau der Zelle gesteuert würde. Bei synthetischen Prozessen im Laboratorium ist das Reaktionsgefäß stets groß gegen die Moleküldimensionen. Wir dürfen jedoch annehmen, daß in der Pflanze submikroskopische Strukturen in der Größenordnung der Makromoleküle vorhanden sind, die deren Länge beeinflussen könnten.

Man würde in folgender Weise einer Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten näherkommen. Auf dem ersterwähnten Weg müßten Moleküle entstehen, die außerordentlich genau definierte Kettenlängen, entsprechend Potenzen von 2 und 3, besitzen²⁾. Bei morphologischer Bestimmung der Kettenlänge wäre dagegen eher eine gewisse Streuung anzunehmen derart, daß die Verteilung der Poly-

¹⁾ FORDYCE, LOVELL und HIBBLERT gelang es kürzlich, auf einem ähnlichen Weg Polyäthylenoxyde mit dem einheitlichen Polymerisationsgrad 186 zu synthetisieren. *J. Amer. chem. Soc.* **61** (1939) 1905. ²⁾ Vgl. die Überlegungen von M. BERGMANN und C. NIEMANN (*J. biol. Chem.* **118** (1937) 301) über den Aufbau der Proteinemoleküle.

merisationsgrade einer mehr oder weniger engen GATSSschen Fehlerkurve entspräche. Präzisionsbestimmungen des Polymerisationsgrades und vor allem der Abschnittsgröße würden hier wichtige Grundlagen für eine spätere Diskussion liefern.

Für den Fall, daß der Aufbau der Moleküle eine Folge vorher angelegter Protoplasma- bzw. Zellstrukturen ist, wäre ferner zu erwarten, daß die Sondergruppen nicht nur im Makromolekül an bestimmten Stellen sitzen, sondern daß sie auch räumlich in gesetzmäßiger Weise angeordnet sind. Dieses scheint zuzutreffen, wie im nächsten Abschnitt gezeigt werden wird.

IX. Morphologische Fragen.

Aus dem regelmäßigen Aufbau der Cellulosemoleküle ergeben sich zwei mögliche Formen ihrer gittermäßigen Anordnung, welche man als Grundgitter (gewöhnliches Gitter) und Langperiodengitter unterscheiden kann. Bei dem ersten Ordnungstyp sind zwar die Grundmoleküle regelmäßig angeordnet, jedoch sind die Seitengruppen statistisch durch den Raum verteilt. Im Langperiodengitter befinden sich die Moleküle in solchen Lagen, daß die Seitengruppen in Nachbarschaft stehen und demzufolge Netzebenen in großen Abständen entstehen. Diese werden auf röntgenographischem Weg nicht leicht zu finden sein¹⁾. Eher wäre anzunehmen, daß mit ultravioletter Licht Interferenzerscheinungen auftreten. Ferner sollte es möglich sein, diese Strukturen bei geeigneter Präparation im Übermikroskop sichtbar zu machen.

Gegenüber einer Reihe von Einwirkungen werden sich die beiden Gitterformen charakteristisch unterscheiden, wie jetzt gezeigt werden soll.

Ein deutlicher Unterschied muß beim Verhalten gegenüber Lösungsmitteln in Erscheinung treten. Im Langperiodengitter wirken in den zusätzlichen Gitterebenen andere Kohäsionskräfte als in den übrigen Raumbereichen. Es wird daher Lösungsmittel geben, die zwar die Kohäsionskräfte des Grundgitters überwinden, die jedoch

¹⁾ Bei Proteinen sind längere Perioden von mehreren 100 Å beobachtet worden, wie ASTBURY und MARWICK (Trans. Faraday Soc. **29** (1933) 206), CORVEY und WYCKOFF (J. biol. Chem. **114** (1936) 407; **116** (1936) 51) u. a. zeigten. Weitere Literatur bei O. KRATKY und H. MARK, Fortschr. d. Chem. organ. Naturstoffe **1** (1938) 255.

nicht den Zusammenhalt in den langperiodischen Gitterebenen lockern können. Ist die Affinität der Hauptmasse der Substanz zum Lösungsmittel sehr groß, so daß stark positive Lösungswärme auftritt, so werden sich trotzdem die beiden Gitterarten in ihrem Löslichkeitsverhalten nicht wesentlich unterscheiden. Ist dagegen die Lösungswärme gering oder schwach negativ¹⁾, so daß die treibende Kraft des Lösungsvorganges in erster Linie das Diffusionsbestreben der Makromoleküle ist, so wird aus der Anordnung des Langperiodengitters heraus keine Lösung erfolgen, denn die BROWNSche Bewegung der Makromoleküle wird durch ihre Fixierung in den langperiodischen Ebenen unterbunden.

Einige Versuchsergebnisse deuten darauf hin, daß die nativen Fasern nach dem Schema des Langperiodengitters aufgebaut sind, daß dagegen beim Umfällen der Cellulose diese Struktur verloren geht. Nach STAUDINGER und JURISCH²⁾ sowie den neueren ausgedehnten Arbeiten von EISENHUT³⁾ zeigen native Fasern in Natronlauge eine außerordentlich viel geringere Löslichkeit als synthetische. Durch dieses Löslichkeitsverhalten unterscheidet neuerdings MARSCHALL⁴⁾ analytisch diese beiden Faserarten. Ferner beobachteten STAUDINGER und DAUMILLER⁵⁾, daß bei der Acetylierung natürlicher Fasern mit Polymerisationsgraden über 500 unlösliche aber quellbare Produkte entstehen, während die in gleicher Weise hergestellten Acetate aus umgefällten Cellulosen leicht löslich sind. Auch die gelegentlich bei Naturfasern auftretende Kugelquellung könnte unter anderem vielleicht damit zusammenhängen, daß die langperiodischen Netzebenen an bestimmten Querschnitten der Faser besonders gut ausgebildet sind, so daß dort ein Widerstand gegen die Quellung auftritt.

Derartige Vorgänge lassen sich so auffassen, daß bei weitgehender Erhaltung des Langperiodengitters das Grundgitter zerstört bzw. umgebaut wird. In diesem Zusammenhang ist die Feststellung wichtig, daß die Größe der Kristallite, die sich röntgenographisch ergibt, mit den Dimensionen des Langperiodengitters in keinem oder nur lockerem Zusammenhang zu stehen scheint. Die durch die Carboxylgruppen hervorgerufenen langperiodischen Schichtebenen würden in der

1) Bei stärker negativer Lösungswärme lösen sich makromolekulare Stoffe nicht (G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (A) **179** (1927) 321). 2) H. STAUDINGER und J. JURISCH, Kunstseide u. Zellwolle **21** (1939) 1. 3) O. EISENHUT, Cellulosechem. **19** (1941) 45. 4) A. MARSCHALL, Forsch.-Ber. d. Zellwolle- u. Kunstseiderings **1** (1941) 70. 5) H. STAUDINGER und G. DAUMILLER, Liebigs Ann. Chem. **529** (1937) 219.

Baumwolle einen Abstand von etwa 2600 \AA haben, der um annähernd eine Größenordnung größer als die Dimensionen der Kristallite ist ¹⁾.

Auch die Verhältnisse beim oxydativen Abbau der Baumwollfaser lassen vermuten, daß die Carboxylgruppen in Schichtebenen angeordnet sind. Beim Abbau von Baumwollfasern tritt nämlich dann eine rapide Verschlechterung der Festigkeitseigenschaften ein, wenn der Polymerisationsgrad 500 unterschritten wird. Dieses kann nicht daran liegen, daß die Moleküle selbst zu klein sind, denn es ist durchaus möglich, aus Cellulose vom Polymerisationsgrad 300 bis 500 synthetische Fasern mit guten Festigkeitseigenschaften herzustellen ²⁾. Diese Erscheinung ist jedoch gut verständlich, wenn man annimmt,

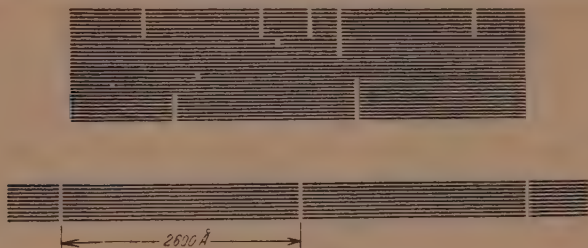


Abb. 5. Abbau in zwischenmolekularen Schichten. Oben unregelmäßig, unten regelmäßig in den Netzebenenabständen des Langperiodengitters.

daß der Abbau in Schichten vor sich geht, in denen Carboxylgruppen liegen. Die Fasern würden dann wie mit einem feinen Messer durchgeschnitten werden.

Die Auffassung, daß der Abbau der Fasern in Schichten vor sich geht, so daß „zwischenmolekulare Querspalten“ entstehen, wurde kürzlich von STAUDINGER und JURISCH ³⁾ vertreten. Die Ursache für das Auftreten derartiger Querspalten, die in Abb. 5 (oben) dargestellt sind, sehen diese Autoren allerdings in einem anderen Vorgang. Nach unseren neuen Ergebnissen ist zu erwarten, daß die Querspalten regelmäßig entsprechend den Abständen des Langperiodengitters angeordnet sind, wie Abb. 5 (unten) schematisch andeutet.

¹⁾ O. KRATKY, Kolloid-Z. **96** (1940) 301. R. HUSEMANN, Z. Elektrochem. **45** (1940) 535. ²⁾ H. STAUDINGER und M. SORKIN, Ber. dtsh. chem. Ges. **70** (1937) 1565. H. STAUDINGER und F. REINECKE, Melliand Textilber. **20** (1939) 109. ³⁾ H. STAUDINGER und J. JURISCH, Melliand Textilber. **1939**, S. 693.

Die in den beiden letzten Abschnitten dieser Arbeit vorgetragenen Überlegungen mußten bei dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse noch hypothetisch bleiben. Doch verspricht eine Arbeitsrichtung, welche eine Verbindung chemisch-physikalischer Forschung mit morphologischen Fragestellungen anstrebt, auf diesem Gebiet schon bald zu größeren Fortschritten zu führen.

Der Förderungsgemeinschaft der Forschungsabteilung für Makromolekulare Chemie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie der Freiburger Wissenschaftlichen Gesellschaft danken wir verbindlichst für die Unterstützung dieser Arbeit.

Freiburg i. Br., Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie
des Chemischen Laboratoriums der Universität.

Über die Molekulargewichtsverteilung bei Abbau von Kettenmolekülen mit regelmäßig eingebauten Lockerstellen¹⁾.

Von

G. V. SCHULZ.

(Mit 5 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 17. 3. 42.)

Die Verteilungen der Molekulargewichte werden berechnet, die bei chemischem Abbau eines Stoffes auftreten, welcher aus Molekülen einheitlicher Kettenlänge mit regelmäßig eingebauten, rascher spaltenden Bindungen besteht. Es ergeben sich bestimmte Gesetzmäßigkeiten für die Abhängigkeit der Uneinheitlichkeit vom Abbaugrad, welche experimentell leicht untersucht werden können. Die allgemein abgeleiteten Beziehungen werden am Beispiel der in der vorangehenden Arbeit untersuchten Cellulose zahlenmäßig durchgerechnet.

Die Frage der Verteilungsfunktionen, die beim Abbau langer Kettenmoleküle auftreten, ist schon wiederholt theoretisch behandelt worden. Vor längerer Zeit berechnete W. KUNS²⁾ die Verteilung der Molekulargewichte, welche auftritt, wenn Ketten mit vollkommen gleichartigen Bindungen auf einen gegenüber dem ursprünglichen kleinen Polymerisationsgrad abgebaut werden. Ist das Ausgangsprodukt molekular einheitlich, so kann daher die KUNSche Gleichung erst bei ziemlich starkem Abbau, etwa ein Sechstel der ursprünglichen Kettenlänge, mit einiger Näherung zutreffen. Um auch die Verteilung bei schwächeren Abbaugraden zu erfassen, muß an der von KUNS aufgestellten Gleichung eine beträchtliche Korrektur angebracht werden, welche in einer vorangehenden Arbeit berechnet wurde³⁾.

Wie Fraktionierungsversuche sowie eine Untersuchung der Uneinheitlichkeit an abgebauten Cellulosen zeigten, sind jedoch die beiden erwähnten Näherungen nicht ausreichend, um die tatsächlich bei diesem Stoff vorliegenden Verhältnisse zu erfassen⁴⁾. Es mußte daher die Voraussetzung, daß einheitliche Bindungen in den Kettenmolekülen

¹⁾ Zur Kinetik des Abbaus von Kettenmolekülen IV. Folgende Arbeiten werden als „Abbaukinetik I bis III“ zitiert: (I) G. V. SCHULZ und H. J. LOHMANN, J. prakt. Chem. 157 (1941) 238. (II) G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) 51 (1942) 127. (III) G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, vorstehend, -- Gleichzeitig 295. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen, 204. Mitteilung vorstehend.
²⁾ W. KUNS, Ber. dtsch. chem. Ges. 63 (1930) 1503. ³⁾ G. V. SCHULZ, Abbaukinetik II. ⁴⁾ G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, vorstehende Arbeit.

der Cellulose gleichartig sind, fallen gelassen werden. Am besten im Einklang mit den Versuchen steht die Annahme, daß sich im nativen Cellulosemolekül (aus Baumwolle), welches die einheitliche Kettenlänge von 3100 besitzt, fünf leichter spaltbare Bindungen in regelmäßigen Abständen befinden. Die Hydrolysenkonstante dieser Bindungen ist etwa 1000mal höher als die der anderen β -glukosidischen Bindungen. Durch sie wird das Makromolekül der Cellulose in sechs gleich lange Abschnitte mit einem Polymerisationsgrad von etwa 510 unterteilt.

Um die Verhältnisse genauer theoretisch erfassen zu können, werden nachfolgend die Verteilungen berechnet, die beim Abbau von Stoffen mit regelmäßig eingebauten Lockerstellen auftreten. Die Rechnung stellt demnach im oben angegebenen Sinne die dritte Näherung des Problems dar. Sie basiert auf den Rechnungen der früheren Arbeit¹⁾, in der die zweite Näherung abgeleitet wurde.

Im Abschnitt I werden die allgemeinen Beziehungen behandelt, im Abschnitt II diese dann an dem speziellen Beispiel der hydrolytisch abgebauten Cellulose zahlenmäßig durchgerechnet. In der voranstehenden Arbeit sind die Ergebnisse der hier vorgelegten Rechnungen bereits verwendet worden.

I. Ableitung der allgemeinen Beziehungen.

Der Polymerisationsgrad der abzubauenen Kettenmoleküle sei P_0 . In regelmäßigen Abständen seien in jedes Molekül $N_0 - 1$ rascher spaltbare Bindungen (b -Bindungen) derart eingebaut, daß das Gesamtmolekül in N_0 gleich lange Abschnitte unterteilt ist. Der Polymerisationsgrad der Abschnitte sei P_0 . Es gilt dann

$$P_0 = N_0 P_0. \quad (1)$$

Ist der Bruchteil α von sämtlichen Bindungen (ohne Rücksicht darauf, ob es a - oder b -Bindungen sind) aufgespalten, so ist der Abbaugrad

$$\beta = 1 + \alpha P_0. \quad (2)$$

Hierbei ist ein Abbau auf den mittleren Polymerisationsgrad \bar{P} eingetreten, so daß

$$\beta = P_0 / \bar{P} \quad (3)$$

ist. Sind sämtliche Bindungen gleichartig, so ist die Massenverteilungsfunktion H durch die Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} m_{P'} &= P \alpha^2 (1 - \alpha)^P \left(1 + \frac{2}{\alpha P_0} - \frac{P}{P_0} \right); \quad [1 < P < P_0] \\ m_{P_0} &= (1 - \alpha)^{P_0} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

¹⁾ G. V. SCHULZ, Abbaukinetik II.

gegeben¹⁾. Spalten jedoch die *b*-Bindungen wesentlich schneller als die *a*-Bindungen, so müssen Abweichungen von (4) auftreten.

Ein leicht übersichtlicher Grenzfall tritt dann ein, wenn der Unterschied in der Spaltungsgeschwindigkeit der beiden Arten von Bindungen so groß ist, daß bereits alle *b*-Bindungen aufgespalten sind, wenn die *a*-Bindungen noch völlig intakt sind. In diesem Fall durchläuft die Uneinheitlichkeit des Abbauproduktes zunächst ein Maximum, geht beim Abbau auf den Polymerisationsgrad P_n auf 0 zurück (da dann wieder ein einheitliches Produkt entstanden ist), um dann im Maße der Aufspaltung der *a*-Bindungen allmählich wieder anzusteigen. Ein anderer Grenzfall ist dann gegeben, wenn die beiden Arten von Bindungen sich hinsichtlich ihrer Abbaukonstanten nur unwesentlich unterscheiden. Dann nimmt die Uneinheitlichkeit nach einer in der früheren Arbeit abgeleiteten Funktion während des Abbaus monoton vom Wert 0 auf den Wert 1 zu (vgl. die Kurven I und V in Abb. 1). Im allgemeinen wird eine Kurve mit einem Maximum und einem Minimum auftreten.

Die genaue Verteilung der Molekulargewichte hängt davon ab, wie sich bei einem bestimmten Abbaugrad die Mengen der gespaltenen *a*- und *b*-Bindungen zueinander verhalten. Dieses hängt wiederum davon ab, wieviel *a*- und *b*-Bindungen zu Beginn der Abbaureaktion vorhanden sind und wie groß ihre Abbaukonstanten k_a und k_b sind. Sind vor Beginn der Reaktion a_0 und b_0 Bindungen (in Mol) vorhanden, so sind nach der Zeit t

$$a = a_0(1 - e^{-k_a t}) \quad (5a)$$

a-Bindungen und

$$b = b_0(1 - e^{-k_b t}) \quad (5b)$$

b-Bindungen aufgespalten. Die gespaltenen Anteile sind also

$$\alpha_a = 1 - e^{-k_a t} \quad (6a)$$

und

$$\alpha_b = 1 - e^{-k_b t} \quad (6b)$$

Der insgesamt gespalte Bruchteil der Bindungen ist dann

$$\alpha = \frac{a + b}{a_0 + b_0} = \frac{a_0(1 - e^{-k_a t}) + b_0(1 - e^{-k_b t})}{a_0 + b_0} \quad (7a)$$

Ist $a_0 \gg b_0$, so kann man (7a) noch vereinfachen und erhält

$$\alpha = (1 - e^{-k_a t}) + \frac{b_0}{a_0} (1 - e^{-k_b t}) \quad (7b)$$

¹⁾ G. V. Schulz, Abbaukinetik-II.

Wegen (2) ist dann der Abbaugrad

$$\beta = 1 + P_0 \left(\alpha_a + \frac{b_0}{a_0} \alpha_b \right). \quad (8)$$

Will man die Verteilungen, die in einem bestimmten Fall auftreten, berechnen, so legt man sich am besten zunächst auf Grund der Konstanten α_0 , b_0 , k_a und k_b eine Tabelle der zusammengehörigen Werte von α_a , α_b und β an. Die Verteilung ergibt sich dann in folgender Weise:

Es lassen sich zwei verschiedene Vorgänge unterscheiden, welche, ohne daß das Endresultat beeinflusst wird, als zeitlich getrennt vorgestellt werden können:

1. Der Stoff zerfällt durch Spaltung der b -Bindungen in Bruchstücke, die 1, 2 usw. bis N_0 Abschnitte enthalten, also die Polymerisationsgrade P_s , $2P_s$ bis N_0P_s besitzen. Die Massenverteilung dieser Bruchstücke ist ganz analog der durch Gleichung (4) gegebenen Verteilung zu behandeln, nur daß die Vereinfachung $P \approx P \pm 1$ fallen zu lassen ist¹⁾. Die Masse der Bruchstücke von der Länge NP_s ist dann

$$\left. \begin{aligned} m_N &= N \alpha_b^2 (1 - \alpha_b)^{N-1} \left(1 + \frac{2}{\alpha_b N_0} - \frac{N+1}{N_0} \right); \quad [0 < N < N_0] \\ m_{N_0} &= (1 - \alpha_b)^{N_0-1}. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

2. Durch die Spaltung der a -Bindungen zerfallen diese Bruchstücke unregelmäßig in kleinere Teile, wobei die Bruchstücke, welche aus einer Abschnittlänge P_s bestehen, nur Polymerisationsgrade von 1 bis P_s liefern; allgemein liefern Bruchstücke der Länge NP_s Polymerisationsgrade der Länge 1 bis NP_s .

Die Massenverteilung der Polymeren, welche durch a -Spaltung der Bruchstücke von der Länge NP_s entstehen, ist dann, wie aus der Kombination von (4) und (9) hervorgeht, durch die Gleichung

$$\left. \begin{aligned} (m_P)_N &= m_N P \alpha_a^2 (1 - \alpha_a)^P \left(1 + \frac{2}{\alpha_a NP_s} - \frac{P}{NP_s} \right); \quad [1 < P < NP_s] \\ (m_{NP_s})_N &= m_N (1 - \alpha_a)^{P_s} \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

gegeben.

Die vollständige Verteilung erhält man durch Summation über alle N :

$$m_P = P \alpha_a^2 (1 - \alpha_a)^P \sum_{N=1}^{N_0} m_N \left(1 + \frac{2}{\alpha_a NP_s} - \frac{P}{NP_s} \right); \quad [\text{jeweils } 1 < P < NP_s]. \quad (11)$$

Außerdem sind noch die von der a -Spaltung unberührten Ketten mit

¹⁾ Vgl. auch J. SAKURADA und S. OKAMURA, Z. physik. Chem. (A) 187 (1940) 289.

Wert 1 an. Befinden sich jedoch in regelmäßigen Abständen schneller spaltende Bindungen im Molekül, so ist der Verlauf von U , wie jetzt gezeigt wird, weniger einfach.

Allgemein gilt für die Uneinheitlichkeit¹⁾

$$U = \int_0^{P_0} h(P) dP \int_0^{P_0} P^2 h(P) dP - 1. \quad (14)$$

Hierin ist das erste Integral gleich dem reziproken mittleren Polymerisationsgrad¹⁾, also nach (2) und (3)

$$\int_0^{P_0} h(P) dP = \frac{1 + \alpha P_0}{P_0}. \quad (15)$$

Das zweite Integral ist zufolge (13)

$$\begin{aligned} \int_0^{P_0} P^2 h(P) dP &= \int_0^{P_0} P H(P) dP \\ &= m_1 \left[\int_0^{P_s} \left\{ \left(\alpha_a + \frac{2\alpha_a}{1P_s} \right) P^2 (1 - \alpha_a)^P - \frac{\alpha_a^2}{1P_s} P^3 (1 - \alpha_a)^P \right\} dP + P_s (1 - \alpha_a)^{P_s} \right] \\ &+ m_2 \left[\int_0^{2P_s} \left\{ \left(\alpha_a + \frac{2\alpha_a}{2P_s} \right) P^2 (1 - \alpha_a)^P - \frac{\alpha_a^2}{2P_s} P^3 (1 - \alpha_a)^P \right\} dP + 2P_s (1 - \alpha_a)^{2P_s} \right] \\ &\dots \dots \dots \\ &+ m_{N_0} \left[\int_0^{N_0 P_s} \left\{ \left(\alpha_a + \frac{2\alpha_a}{N_0 P_s} \right) P^2 (1 - \alpha_a)^P - \frac{\alpha_a^2}{N_0 P_s} P^3 (1 - \alpha_a)^P \right\} dP + N_0 P_s (1 - \alpha_a)^{N_0 P_s} \right]. \end{aligned}$$

Ausführung der Integration ergibt (entsprechend der vorangegangenen Arbeit²⁾)

$$\int_0^{P_0} P H(P) dP = \sum_{N=1}^{N_0} \left\{ m_N \left(\frac{2}{\alpha_a} + \frac{2(1 - \alpha_a)^{NP_s}}{\alpha_a^2 N P_s} - \frac{2}{\alpha_a^2 N P_s} \right) \right\}. \quad (16)$$

Die Uneinheitlichkeit ist dann nach (14), (15) und (16)

$$U = \frac{2(1 + \alpha_a P_0)}{\alpha_a P_0} \sum_{N=1}^{N_0} \left\{ m_N \left[1 - \frac{1 - (1 - \alpha_a)^{NP_s}}{\alpha_a N P_s} \right] \right\} - 1,$$

oder, wenn wir noch (2) berücksichtigen,

$$U = \frac{2\beta}{\alpha_a P_0} \sum_{N=1}^{N_0} \left\{ m_N \left[1 - \frac{1 - (1 - \alpha_a)^{NP_s}}{\alpha_a N P_s} \right] \right\} - 1, \quad (17)$$

wobei die m_N wieder nach (9) zu berechnen sind.

¹⁾ Vgl. G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) 47 (1940) 155. ²⁾ Abbaukinetik II.

II. Durchrechnung eines Beispiels.

Die zahlenmäßige Ausrechnung der Gleichungen (13) und (17) ist derart mühsam und zeitraubend, daß im folgenden nur die Durchrechnung eines Einzelfalles wiedergegeben werden soll, dessen experimentelle Grundlagen in der voranstehenden Arbeit mitgeteilt sind. Es handelt sich um Cellulose aus Baumwolle. Andere Cellulosearten sind möglicherweise nach dem gleichen Bauprinzip, jedoch mit anderen Zahlenverhältnissen aufgebaut.

In unserem Beispiel ist $P_0=3100$ und $N_0=6$. Wir rechnen der Einfachheit halber mit $P_0=3000$ und $N_0=6$ und daher $P_s=500$.

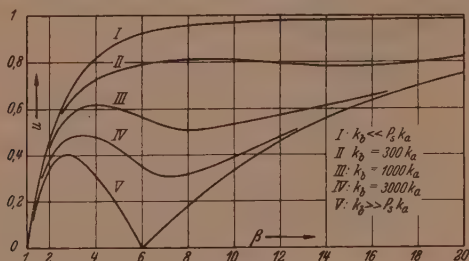


Abb. 1. Uneinheitlichkeit in Abhängigkeit vom Abbaugrad nach (17) bei verschiedenen Verhältnissen von k_b und k_a [$P_0=3000$; $N_0=6$; $P_s=500$].

Will man die Verteilungskurve und die Uneinheitlichkeit in Abhängigkeit vom Abbaugrad β erhalten, so sind als weitere Größen noch die Abbaukonstanten k_a und k_b festzusetzen. Es ist dabei nur notwendig, den Quotienten k_b/k_a zu kennen.

In Abb. 1 ist U in Abhängigkeit von β nach (17) dargestellt. Es sind hierbei fünf verschiedene Annahmen über k_b/k_a gemacht worden. Die Kurven I bzw. V entsprechen den beiden Grenzfällen, daß k_b im Verhältnis zu k_a vernachlässigt werden kann bzw. überwiegt. Die dazwischenliegenden Kurven entsprechen mittleren Werten von k_b/k_a . Die Verhältnisse beim sauren Abbau von Baumwollcellulose werden mit guter Näherung durch Kurve III wiedergegeben.

Bei der Ausrechnung der nächsten vier Abbildungen sind die Verhältnisse weiter spezialisiert. Zu den oben gemachten Voraussetzungen über P_0 und N_0 tritt die weitere hinzu, daß $k_b/k_a=10^3$ ist. Um die Rechnung durchführen zu können, wurde zunächst eine Tabelle über

die zusammengehörigen Werte von α_a , α_b , α und β gemacht. Die zusammengehörigen Werte von α_a und α_b ergeben sich unmittelbar aus (5a) und (5b), wenn man $k_b = 1000 k_a$ setzt. Ferner ergibt sich α nach (7b), da offenbar

$$\frac{b_0}{a_0} = \frac{N_0 - 1}{P_0 - 1} \quad (18)$$

ist. Aus α ergibt sich dann β nach (2). Die entsprechenden Zahlen stehen in der Tabelle.

Zusammengehörige Zahlenwerte.

α_a	α_b	α	β	P
0'00015	0'1393	0'000384	2'152	1390
0'0003	0'2592	0'0007315	3'20	938
0'0005	0'3935	0'001155	4'465	672
0'0007	0'5035	0'001538	5'61	535
0'001	0'6322	0'002106	7'32	410
0'0015	0'777	0'002794	9'38	320
0'002	0'865	0'003400	11'40	263
0'003	0'950	0'004585	14'1	212

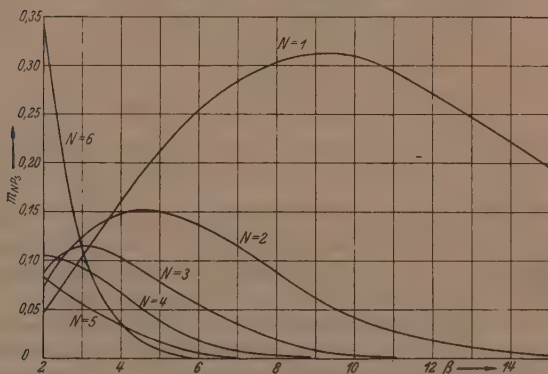


Abb. 2. Anteil der Polymerisationsgrade, die den Abschnittsgrößen entsprechen (500, 1000, . . . 3000) bei wachsendem Abbaugrad nach (13b) [$P_0 = 3000$; $N_0 = 6$; $P_s = 500$; $k_b/k_a = 10^3$].

Um eine Vorstellung über die Verteilung der Molekulargewichte zu bekommen, ist es zweckmäßig, sich zunächst über den diskontinuierlichen Anteil von (13b) zu informieren. In Abb. 2 sind die Anteile m_{NP} mit $N = 1, 2, \dots, N_0$ in Abhängigkeit vom Abbaugrad dargestellt. Wie qualitativ von vornherein einleuchtet, durchlaufen diese

Anteile, außer dem von $N=N_0$, bei bestimmten Abbaugraden ein Maximum. Auffallend ist die Größe dieser Werte; m_{P_s} , also der Mengenanteil des Polymerisationsgrades 500 in unserem Beispiel, nimmt beim Abbaugrad 9 etwa 31% der gesamten Substanz ein. Beim Abbaugrad 4·5 wieder ist vom Polymerisationsgrad 1000 etwa 15% vorhanden. Genaue Fraktionierungen bei günstig gewählten Abbaugraden erlauben es daher, die Abschnittsgröße P_s sicher zu ermitteln.

In Abb. 3 ist der diskontinuierliche und der kontinuierliche Anteil in Abhängigkeit vom Abbaugrad dargestellt. Hierbei zeigt sich z. B., daß bei Abbau auf den halben Polymerisationsgrad der diskontinuierliche Anteil noch etwa 72% der gesamten Substanz enthält.

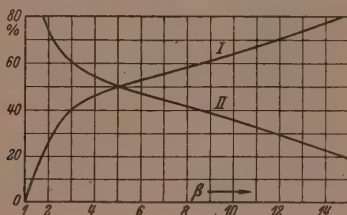


Abb. 3. Relative Mengen des kontinuierlichen Anteils (I) und des diskontinuierlichen Anteils (II) bei wachsendem Abbaugrad [Konstanten wie in Abb. 2].

Die Abb. 4 und 5 endlich geben die vollständigen Verteilungskurven wieder. Diese weichen außerordentlich stark von den Kurven ab, die beim Abbau von Stoffen mit nur einer Bindungsart auftreten. Die diskontinuierlichen Anteile der Polymerisationsgrade P_s , $2P_s$ usw. sind durch Punkte angegeben, deren Maßstab an der rechten Seite der Abb. 4A und 5A aufgetragen ist. Sie sind um zwei bis drei Größenordnungen häufiger als die benachbarten Polymerisationsgrade.

Abb. 4B und 5B stellen die integrale Verteilungsfunktion dar, die in enger Beziehung zu den Fraktionierungsversuchen steht. Würde man die Fraktionen sehr eng legen, so würde man aus einer Fraktionierung unmittelbar den stark ausgezogenen Kurvenzug erhalten. Das ist jedoch aus experimentellen Gründen nur sehr schwer durchführbar, und daher wird man im allgemeinen aus Fraktionierungsversuchen nur den punktierten gemittelten Kurvenzug erhalten. Nur wenn von einem der Polymerisationsgrade NP_s eine besonders große

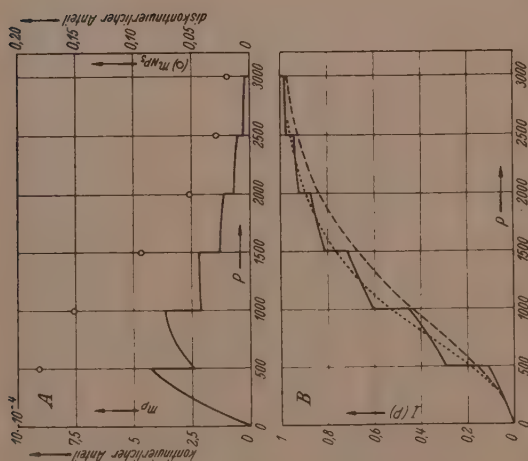


Abb. 4. Molekulargewichtsverteilung beim Abbaugrad 446,5 (P 672). A. Massenverteilung; B. Integrale Verteilung. gemittelte Kurve, --- unter der Voraussetzung gleicher Spaltbarkeit aller Bindungen berechnet nach (4) [Konstanten wie in Abb. 2].

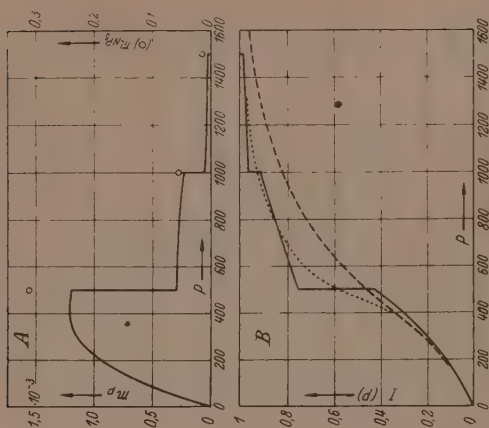


Abb. 5. Molekulargewichtsverteilung beim Abbaugrad 438 (P 320) [Bezeichnung und Konstanten wie in Abb. 4].

Menge vorhanden ist, dann wird man eine oder einige Stufen auffinden. In der voranstehenden Arbeit ließen sich derartige Stufen bei den Polymerisationsgraden 490 und 1060 nachweisen, aus denen sich für $P_g = 510 \pm 20$ ergab.

In den Abb. 4B und 5B ist ferner als gestrichelte Linie die integrale Verteilungsfunktion eingetragen, welche einen Stoff von gleichem Ausgangspolymerisationsgrad mit nur einer Sorte von Bindungen ergeben würde. Man sieht, daß die Abweichung dieser Kurven von den hier behandelten gerade so groß ist, wie in der voranstehenden Arbeit experimentell gefunden wurde.

Würde man die Polymolekularität abgebauter Cellulosen in der Ultrazentrifuge bestimmen, so wäre Aussicht vorhanden, den ganzen diskontinuierlichen Kurvenzug der Abb. 4 und 5 experimentell zu erhalten. Leider haben die bisherigen Versuche, Verteilungskurven von Cellulosen oder ihren Derivaten mit der Ultrazentrifuge zu ermitteln, noch zu keinem Ergebnis geführt¹⁾.

¹⁾ Vgl. R. SIGNER und H. GROSS, *Helv. chim. Acta* **17** (1934) 726. R. SIGNER und P. v. TAVEL, *Helv. chim. Acta* **21** (1938) 535.

Freiburg i. Br., Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie
des Chemischen Laboratoriums der Universität.

Reaktionskammer-Übermikroskopie mit dem Universal-Elektronenmikroskop.

Von

Manfred von Ardenne.

(Mit 7 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 7. 3. 42.)

Ausführung des Objektivsinsatzes mit Objektreaktionskammer. Die Bedienung. Praktische Erfahrungen und Ergebnisse.

Bei der Planung des Universal-Elektronenmikroskopes¹⁾ wurde das vorherrschende Ziel darin gesehen, ein Instrument zu schaffen, das vor allem bei der Gestaltung der Objektivstufe, aber auch der Projektionsstufe und der Kamera in konstruktiver Hinsicht große Freiheiten gewährte. Dieser Leitgedanke wurde aufgestellt, um ohne langwierige Umkonstruktion und Umbauten des Mikroskopes die verschiedensten Betriebsweisen erproben und anwenden und um Verbesserungen jederzeit schnell vornehmen zu können. Praktisch ist dieses Ziel dadurch erreicht worden, daß fast alle für die Wirkung wesentlichen Bestandteile einzeln aus dem fertig montierten Mikroskop meist seitlich aus dem rohrartigen Gehäuse herausnehmbar sind. So ist es kein Zufall, daß dieses Instrument die ersten übermikroskopischen Dunkelfeldbilder, die ersten elektronenmikroskopischen Stereobilder, die ersten übermikroskopischen Aufnahmen von Lebensvorgängen mit Hilfe der Objektabschattungsvorrichtung und die ersten übermikroskopischen Bildreihen definiert erhitzter Objekte geliefert hat. Wohl aus dem gleichen Grunde ist diese Konstruktion bisher die einzige geblieben, bei der wahlweise mit magnetischen und elektrostatischen Objektiven gearbeitet werden kann. Im weiteren systematischen Ausbau der durch das besprochene Konstruktionsprinzip gegebenen Möglichkeiten konnte in neuerer Zeit ein Objektiv mit der kürzesten bekannt gewordenen Brennweite (0.9 mm, Auflösungsvermögen 2.2 m μ) bei Spannungen bis zu 70 kV für den praktischen Betrieb angesetzt²⁾,

¹⁾ M. v. ARDENNE, Über ein Universal-Elektronenmikroskop für Hellfeld-, Dunkelfeld- und Stereobildbetrieb, Z. Physik 115 (1940) 339.

²⁾ M. v. ARDENNE, Weitere Entwicklungsarbeiten am Universal-Elektronenmikroskop, Physik. Z. 43 (1942) 11.

eine Vakuumkamera für Aufnahmen bewegter Filme entwickelt¹⁾ und eine einfache Betriebsweise gefunden werden, um Feinstrahl-Elektronenbeugungsdiagramme²⁾ mit Strahldurchmessern bis herab zu $1\ \mu$ von bestimmten Bezirken des Objektes herzustellen. Die Bezeichnung Universal-Elektronenmikroskop wird noch mehr gerechtfertigt und die Ausnutzung aller Forschungsmethoden der heutigen Anlage fast zu einer Lebensaufgabe durch die Tatsache, daß auch noch Kombinationen der aufgezählten Hilfseinrichtungen aussichtsreich sind. So ist beispielsweise die Verwendung der Objekterhitzungseinrichtung sowie auch der Stereoschwenkeinrichtung bei der Herstellung von normalen und Feinstrahl-Beugungsdiagrammen wertvoll. Zukunftsreiche Kombinationen folgen weiter aus der Verbindung der Objektreaktionskammereinrichtung mit der Objekterhitzungseinrichtung und mit Elektronenbeugung.

Das Objektreaktionskammer-Prinzip hat der Verfasser schon ausführlich in einer vor 2 Jahren erschienenen Buchveröffentlichung³⁾ besprochen. Es besteht darin, daß in unmittelbarer Umgebung des Objektes ein Raum mit einem gegenüber dem Vakuum des Elektronenmikroskopes stark heraufgesetzten Gasdruck geschaffen wird, der in Richtung der Mikroskopachse eine möglichst kleine Ausdehnung haben muß. Das letztere ist notwendig, um zu verhindern, daß durch die Gasstrecke eine merkliche Streuung der abbildenden Elektronenstrahlung stattfindet. Die Abgrenzung des Reaktionskammerraumes gegenüber dem Hauptvakuum wird durch die Objektträgerblende einerseits und eine Hilfsblende andererseits bewirkt. Die Bohrungen der beiden Blenden haben Durchmesser von 0,1 mm und darunter. Ihr Strömungswiderstand ist so groß, daß auch schon ohne Überspannung der Blendbohrungen mit elektronendurchlässigen Folien die Gasabgabe in das Hauptvakuum ausreichend niedrig wird. Andererseits sind Bohrungen der genannten Werte noch als genügend groß zu betrachten, um bei der kleinen Apertur der Elektronenmikroskope die Abbildung nicht zu stören und um eine genügende Größe der Objektfläche selbst zu gewährleisten. In diesen abgetrennten Raum wird von außen während des Mikroskopbetriebes dasjenige Gas eingefüllt, dessen Reaktion mit der festen (eventuell auch der flüssigen) Objektsubstanz beobachtet werden soll.

¹⁾ Siehe Anm. 2, S. 61. ²⁾ M. v. ARDENNE, Feinstrahl-Elektronenbeugung im Universal-Elektronenmikroskop. Z. Physik 1942, im Druck. ³⁾ M. v. ARDENNE, Elektronen-Üermikroskopie. Springer 1940. S. 258.

Ausführung des Objektiveinsatzes mit Objektreaktionskammer.

Der gegenüber der früher besprochenen Konstruktion wesentlich verbesserte neue Objektiveinsatz mit Objektreaktionskammer ist in Abb. 1 dargestellt. Der Einsatz umfaßt das ganze Objekt- und Objektivsystem des Mikroskopes und wird in üblicher Weise seitlich

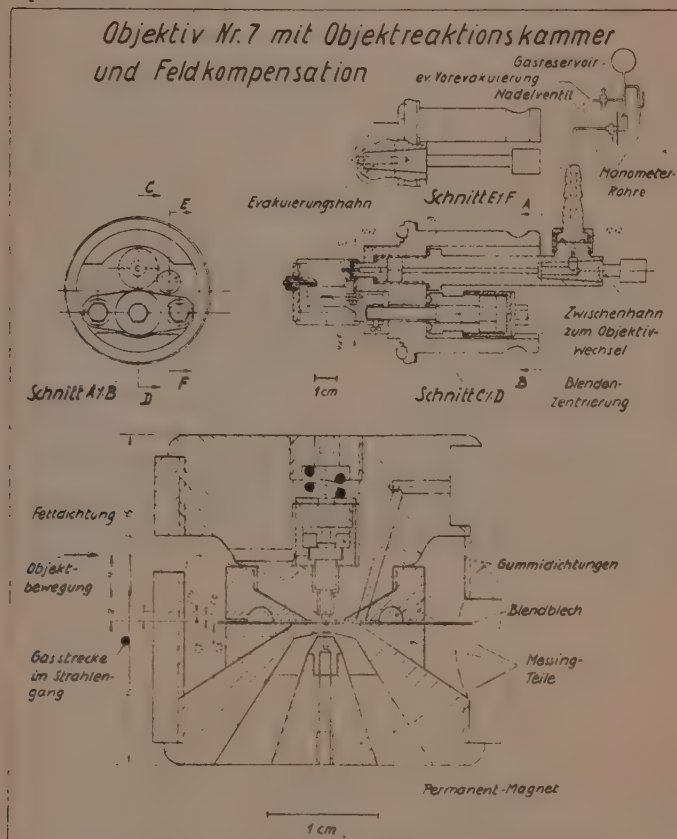


Abb. 1. Konstruktionschema des Objektiveinsatzes mit Objektreaktionskammer und Feldkompensation.

in das Mikroskop eingebracht. Mit Rücksicht darauf, daß gerade die an der Grenze des Auflösungsvermögens liegenden feinsten Objektveränderungen bei Beginn von Reaktionen besonderes Interesse haben, ist das Objektiv selbst für eine Brennweite von 0.9 mm gebaut. Der aus elektronenoptischen Gründen zur Erhöhung der Feldkonzentration vorgesehene Einsatz mit Permanentmagnet soll im Rahmen dieser Mitteilung nicht näher besprochen werden. Erwähnt sei nur, daß das durch den Einsatz hervorgerufene magnetische Feld dem Streufeld der Hauptlinse entgegengesetzt gerichtet ist, so daß ein schnelleres Abklingen des Hauptlinsenfeldes bewirkt wird. Die eine Begrenzung der Objektreaktionskammer wird wieder durch die Bohrung des Objektträgers ($50\ \mu$) gebildet. Als zweite Begrenzung dient die beispielsweise $20\ \mu$ große Bohrung der Objektivblende, die nur 0.8 mm von der Stirnfläche des Objektträgers entfernt ist. Bei beiden Blenden ist der Bohrkanal etwa dreimal so lang wie der Bohrungsdurchmesser. Die von der abbildenden Elektronenstrahlung durchsetzte Strecke von erhöhtem Gasdruck liegt daher in der Größenordnung von nur 1 mm. Damit der Kammerraum nur über die beiden Blendkanäle mit dem Hauptvakuumraum in Verbindung steht, ist eine sorgfältige Abdichtung aller übrigen Kammerbegrenzungen gegen das Hauptvakuum vorgesehen. Um die Objektivblende von außen zentrieren zu können, erfolgt ihre Abdichtung mit Hilfe eines etwas nachgiebigen Gummiringes. Eine weitere Gummidichtung ist im Innern der Objektträgerpatrone zur Außenabdichtung des Objektträgers angebracht. Schließlich ist die Gleitfläche der Objektträgerpatrone, die die Objektbewegung erlaubt, als Planschliff-Fettdichtung ausgeführt. Die Gaszufuhr erfolgt über einen feinen Bohrkanal, der in den oberen Polschuh eingelassen ist, ohne dessen magnetische Rotationssymmetrie an den Polschuhspitzen zu stören. Das Ende dieses Kanales ist auf der Photographie Abb. 2 des teilweise auseinandergenommenen Polschuheinsatzes deutlich zu sehen.

Die Bedienung.

Zur Herbeiführung der gewünschten Gasdruckverhältnisse sind in dem Objekteinsatz selbst zwei Hähne eingebaut, die in Abb. 1 oben miteingezeichnet sind. Ein Evakuierungshahn dient dazu, den Anschlußkanal der Objektreaktionskammer unmittelbar mit dem Hauptvakuum des Mikroskopes zu verbinden. Erst dieser Hahn sichert, daß in kürzester Zeit eine vollständige Evakuierung der Reaktionskammer

stattfinden kann. Eine Evakuierung allein über die feinen Blendkanäle würde unerfreulich lange Pumpzeiten bedingen. Der zweite Hahn (Zwischenhahn) dient zum Abschluß des Gaszufuhrkanals bei Wechsel des Objekt-Objektivsystems und des Gasanschlusses. Das Gasreservoir wird zweckmäßig über ein Nadelventil angeschlossen. In der Anordnung Abb. 1 oben rechts sind weiterhin zwei kleine Quecksilber-

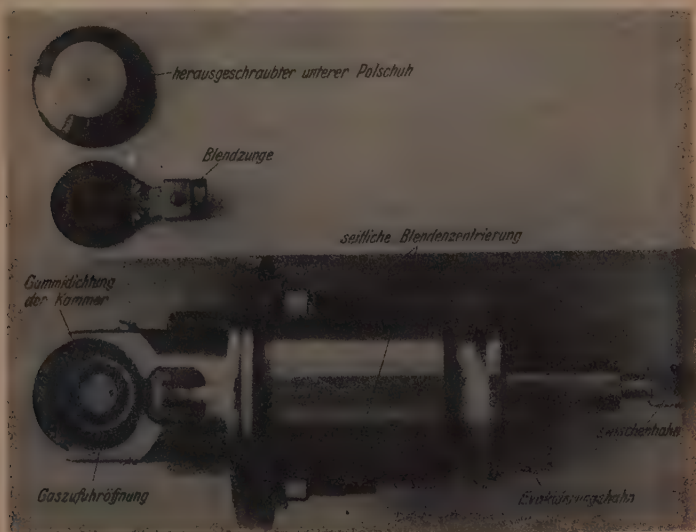


Abb. 2. Ansicht des Objektivsinsatzes und Blick auf die inneren Teile der Objektreaktionskammer.

manometer zur Gasdruckkontrolle und ein Hilfshahn zur eventuellen Vorevakuierung vorgesehen. Ein Blick auf den Objektivsinsatz mit Reaktionskammer im Mikroskop sowie auf das Gasreservoir sowie eines der Manometerrohre vermittelt die Photographie Abb. 3.

Die Bedienung geht folgendermaßen vor sich: Nach Einbringen des zu untersuchenden Objekts und des Objektivs in das Mikroskop und nach Anschluß der Gaszuführungsapparatur wird mit Hilfe des Evakuierungshahnes die Reaktionskammer und die Gaszuführungs-

leitung bis zum Nadelventil evakuiert. Anschließend wird der Evakuierungshahn geschlossen und damit das Reaktionskammersystem



Abb. 3. Objektiv mit Objektreaktionskammer im Universal-Elektronenmikroskop.
vom Hauptvakuum des Elektronenmikroskopes getrennt. Durch Öffnen des Nadelventils läßt sich dann ein Gasdruck der jeweils gewünschten Größe herbeiführen.

Praktische Erfahrungen und Ergebnisse.

Für die laufende visuelle Kontrolle von Objektänderungen auf dem Leuchtschirm sowie für den Einsatz der Vakuumfilmkamera in Verbindung mit der Objektreaktionskammer ist es wichtig, daß



Abb. 4. Frische Zinkoxydkristalle aus dem Rauch eines Lichtbogens zwischen Zinkelektroden, aufgenommen mit dem Reaktionskammerobjektiv für 0,9 mm Brennweite (Vergrößerung 100 000fach).

keine Unterbrechung des Mikroskopbetriebes während der Gaseinleitung in die Kammer zu erfolgen braucht. Praktische Erfahrungen zeigten, daß bei den angegebenen Blendabmessungen und bei der bestehenden Pumanlage des Mikroskopes (LEYBOLD-Pumpe Modell E) der Gasdruck in der Kammer bis auf etwa 5 bis 10 Torr (je nach Gasart) erhöht werden darf, ohne daß Durchschläge

im Strahlerzeugungssystem zu einer zeitweiligen Abschaltung der Beschleunigungsspannung des Mikroskopes zwingen. Selbst bei Gasdrücken der genannten Höhe, die für die meisten Reaktionen ausreichen dürften, zeigt sich noch keine Abnahme der Bildqualität;

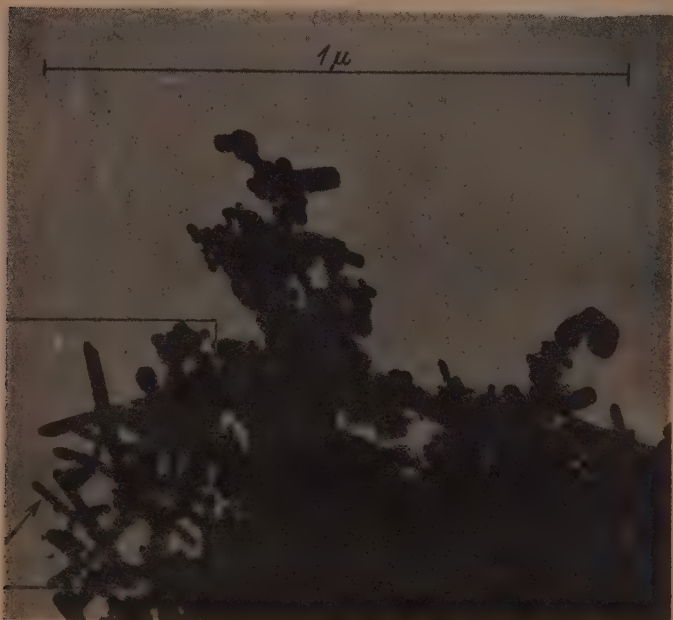


Abb. 5. Der Objektausschnitt von Abb. 4 nach 40 Minuten langer Einwirkung einer Ammoniak-Wasserdampf-Atmosphäre von 5 Torr in der Reaktionskammer. Durch das Fortschreiten der Reaktion, das auf dem Leuchtschirm laufend kontrolliert werden konnte, tritt unter anderem eine starke Verdickung der feinsten Kristallnadeln ein.

nur eine kaum merkbare Verringerung der Strahlintensität konnte bei Gaseinlaß beobachtet werden. Soll in besonders gelagerten Fällen ein Gasdruck benutzt werden, der wesentlich oberhalb 10 Torr liegt, so muß während der Gaseinwirkung der Mikroskopbetrieb unterbrochen werden. Man behält jedoch den Vorteil, daß das betreffende Objekt während der Untersuchung nicht an Luft gelangt.

Ein Bildpaar, das mit dem besprochenen Objektreaktionskammer-Objektiveinsatz gewonnen wurde, ist in Abb. 4 und 5 gebracht. Die erste Abbildung bringt frische Zinkoxydkristalle aus dem Rauch eines Lichtbogens zwischen Zinkelektroden. Genau der gleiche Objektausschnitt ist auf der weiteren Elektronenaufnahme nach 40 Minuten langer Einwirkung einer Ammoniak-Wasserdampf-Atmosphäre von 5 Torr aufgenommen. Die Veränderung wurde laufend auf dem Leucht-



Abb. 6. 200000fach vergrößerter Ausschnitt aus Abb. 5.

schirm des Mikroskopes verfolgt. Durch das Fortschreiten der Reaktion tritt unter anderem eine starke Verdickung der feinsten Kristallnadeln ein. Beispielsweise wurde bei der markierten Kristallnadel im Gesichtsfeld links unten beobachtet, daß die ursprünglich $5\text{ m}\mu$ dicke und $100\text{ m}\mu$ lange Nadel sich verwandelte in eine Nadel von $12\text{ m}\mu$ Dicke und etwa $95\text{ m}\mu$ Länge. Bei genauerer Betrachtung wird, wie der vergrößerte Ausschnitt Abb. 6 erkennen läßt, deutlich ein Reaktionsmantel sichtbar, der den noch nicht ganz durchreagierten Kern umgibt. Eine Ausmessung der hoch vergrößerten Aufnahme ergibt

die verbliebene Kerndicke der Nadel zu $2\text{ m}\mu$ und die Dicke des Reaktionsmantels zu $5\text{ m}\mu$. Die Reaktion erfolgte bei einer Temperatur von etwa 50° bis 60°C . Die durch die Ammoniak-Wasserdampf-Einwirkung hervorgerufene Reaktionsschicht bei Zinkoxyd hat

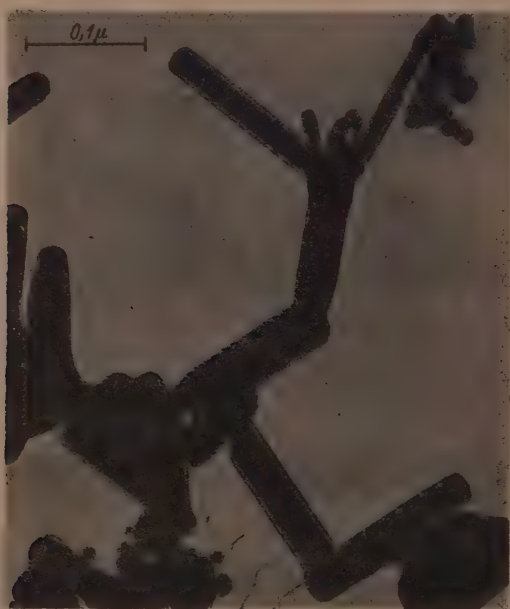


Abb. 7. Übergang von Zinkoxyd in basisches Zinkcarbonat nach 5 Minuten langer Einwirkung einer Kohlensäureatmosphäre von etwa 5 Torr bei Zimmertemperatur. Ein $4\text{ m}\mu$ dicker Mantel des Reaktionsproduktes umgibt die noch unveränderten, durch ihre Dichte sich abhebenden Kristallkerne (Vergrößerung 200 000fach).

ein ähnliches Aussehen wie die in Abb. 7 sichtbare Reaktionsschicht. Hier ist der Übergang von Zinkoxyd in basisches Zinkcarbonat nach 5 Minuten langer Einwirkung einer Kohlensäureatmosphäre von 5 Torr Druck bei Zimmertemperatur elektronenmikroskopisch festgehalten.

Die Hauptaufgabe der besprochenen Einrichtung dürfte die elektronenmikroskopische Untersuchung feinsten Angriffe von Gasen

auf Oberflächen fester Stoffe, insbesondere auch organischer Substanzen, sein; beispielsweise die Untersuchung von Vorgängen an Katalysatoren ist in diesem Zusammenhang zu erwähnen. Auch Kondensations- und Sublimationsvorgänge am Objektträgerrande oder auf einer Objektträgerfolie können mit der Reaktionskammereinrichtung laufend verfolgt werden. Eine interessante Variation würde darin bestehen, daß die Kammer so ausgestaltet wird, daß zwei verschiedene Gase im Kammerraum zusammentreffen. Auf diese Weise könnte unter anderem die Entstehung von Aerosolen sichtbar gemacht werden.

Zusammenfassung.

Konstruktion, praktische Ausführung und Bedienung eines Objektivsatzes mit Objektreaktionskammer für das Universal-Elektronenmikroskop werden beschrieben. Der neue Einsatz erlaubt während des Mikroskopbetriebes einen Gasdruck von 5 bis 10 Torr am Objekt aufrechtzuerhalten. Anschließend werden mit dem Reaktionskammerobjektiv erhaltene Ergebnisse mitgeteilt. Durch eine Variation der Kammerausführung können auch Wirkungen untersucht werden, die sich beim Zusammentreffen zweier verschiedener Gase am Ort des Objektes bzw. der Objektträgerfolie einstellen.

Dem Direktor des Kaiser-Wilhelm-Institutes für physikalische Chemie und Elektrochemie, Herrn Prof. THIESSEN, und Herrn Dozent Dr. GRAUE (am gleichen Institut) dankt der Verfasser für wertvolle Hinweise. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat die vorstehende Arbeit durch Bereitstellung von Mitteln entscheidend gefördert.

Die zur Bildung von 1, 1, 2-Trichloräthan bzw. 1, 2-Dibromchloräthan führenden photochemischen Reaktionen zwischen Vinylchlorid und Chlor bzw. Brom.

Von

R. Schmitz und H.-J. Schumacher.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 7. 3. 42.)

Die photochemische Reaktion zwischen Vinylchlorid und Chlor wird zwischen 40° und 60° C untersucht. Die Dunkelreaktion ist im angegebenen Temperaturgebiet zu vernachlässigen. Während der Bildung von Trichloräthan finden praktisch keine Substitutionsreaktionen statt.

Die Lichtreaktion ist eine homogene Kettenreaktion. Sie verläuft bei Vinylchloriddrucken oberhalb 70 mm nach der Gleichung $-\frac{d[Cl_2]}{dt} = k[Cl_2][J_{abs.}]^{1/2}$.

Fremdgase sind ohne Einfluß auf die Geschwindigkeit. Die Quantenausbeute beträgt bei 60° C. einem Chlordruck von 100 mm und einer absorbierten Lichtmenge von $1.95 \cdot 10^{10} \text{ h}\nu/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}$ $6 \cdot 10^5$ Moleküle/h ν . Der Temperaturkoeffizient liegt etwas oberhalb 1. Sauerstoff wirkt stark hemmend. Eine sensibilisierte Oxydation findet nicht mit merklicher Geschwindigkeit statt. Es wird ein Reaktionsschema, das allen experimentellen Befunden gerecht wird, aufgestellt.

Die Reaktion mit Brom wurde zwischen 70° und 90° C im Licht der Wellenlänge 546 und 436 m μ untersucht. Die Dunkelreaktion kann hier bereits nicht mehr vernachlässigt werden. Während der Bildung von 1, 2-Dibromchloräthan finden Substitutionsreaktionen nicht in merklicher Weise statt.

Die Bromaddition im Licht erfolgt in homogener Reaktion. Die Geschwindigkeit folgt der Gleichung $-\frac{d[Br_2]}{dt} = k[Br_2][J_{abs.}]^{1/2}[V]^{1/2}$. Inerte Zusatzgase sind ohne Einfluß. Brom und das Reaktionsprodukt wirken jedoch in charakteristischer Weise schwach hemmend. Die Quantenausbeute bei 80° beträgt für je 100 mm V und Br₂ und einer absorbierten Lichtmenge von $2.5 \cdot 10^{11} \text{ h}\nu/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}$ etwa $2 \cdot 10^5$ Moleküle h ν . Der Temperaturkoeffizient je 10° Temperaturerhöhung beträgt 0.85. Sauerstoff hemmt die Reaktion stark. Eine sensibilisierte Oxydation ist nicht feststellbar. Es wird ein Reaktionsschema aufgestellt, daß dem der photochemischen Phosgenbildung bei tiefen Temperaturen weitgehend ähnelt.

Die vorliegende Arbeit bildet den Abschluß einer Reihe von systematischen Untersuchungen über die photochemische Halogenierung von einfachen Äthylenen.

Die Apparatur einschließlich der optischen Anordnung war die gleiche wie die bei der photochemischen Chlorierung und Bromierung

von Äthylen¹⁾ benutzte. Die Reindarstellung der zur Verwendung kommenden Gase Chlor, Brom und Difluordichlormethan ist ebenfalls in der angegebenen Arbeit beschrieben. Das Vinylchlorid wurde in einer Bombe von Fränkel & Landau bezogen und durch mehrmalige Fraktionierung im Vakuum zwischen -80° und -120° C gereinigt.

A. Die photochemische Bildung von 1,1,2-Trichloräthan aus Vinylchlorid und Chlor.

In Vorversuchen wurde zunächst festgestellt, daß das für die Untersuchung der Reaktion geeignete Temperaturgebiet zwischen 40° und 60° C lag. Die Geschwindigkeit der thermischen Reaktion war hier so gering, daß sie gegenüber der photochemischen ohne weiteres vernachlässigt werden konnte. Da der Dampfdruck des Reaktionsproduktes 1,1,2-Trichloräthan $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}_2$ bei 40° nur etwa 50 mm Hg beträgt, kamen Temperaturen unterhalb von 40° C wegen des zu kleinen Umsatzes nicht in Betracht.

Die bei der Reaktion auftretenden Gesamtdruckabnahmen entsprachen sowohl bei Versuchen mit Chlor- als auch bei solchen mit Vinylchloridüberschuß den nach der Gleichung $\text{CH}_2=\text{CHCl} + \text{Cl}_2 = \text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl}_2$ zu erwartenden. Substitutionsreaktionen finden demnach unter den vorliegenden Versuchsbedingungen nicht in merklichem Maße statt. Bei den Vorversuchen wurde ferner festgestellt, daß ein Zusatz von inertem Gas keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat.

Sauerstoff hemmt die Reaktion sehr stark. Die Versuche zeigten teilweise eine schwache Induktionsperiode, die auf Spuren von Sauerstoff bzw. sonstigen Verunreinigungen zurückzuführen ist. Die orientierenden Versuche zeigten bereits, daß die Quantenausbeute der Reaktion einen sehr hohen Wert, etwa 10^6 Moleküle/hr, besitzt. Die Intensität J_0 des in das Reaktionsgefäß einfallenden Lichtes betrug $3 \cdot 1 \cdot 10^{13}$ hr/sec.

In den folgenden Tabellen bedeuten Cl_2 , CF_2Cl_2 usw. die Drucke der Gase in mm Hg bei der Versuchstemperatur T . Vinylchlorid ist mit V abgekürzt. Σt ist die Versuchsdauer in Minuten, $\Sigma \Delta p$ die Gesamtdruckabnahme zur Zeit Σt . Die Geschwindigkeit $\Delta p/\Delta t$ ist in mm/min angegeben. Ferner sind in den Tabellen noch die Licht-

¹⁾ H. SCHMITZ, H.-J. SCHUMACHER und A. JÄGER, Z. physik. Chem. (B) 51 (1942) 281.

intensitäten J_0 und J' angeführt, wobei $J' = J_0 \cdot 0.32$ ist. Die Konstanten k sind nach der Gleichung

$$\Delta p / \Delta t = k \cdot [J_{\text{abs.}}]^2 [Cl_2] \quad (1)$$

von Punkt zu Punkt berechnet, wobei für $[Cl_2]$ die mittleren Chlordrucke und für $J_{\text{abs.}}$ die diesen Drucken entsprechende Lichtabsorption in Prozenten eingesetzt wurde.

Der Einfluß des Vinylchlorids und der Reaktionsprodukte.

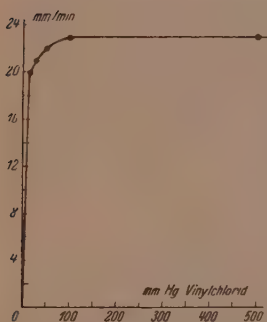


Abb. 1. Extrapolierte Anfangsgeschwindigkeiten von Versuchen mit je 100 mm Chlor und verschiedenen Vinylchloriddrucken. ($T = 60^\circ \text{C.}$)

Zur Ermittlung des Einflusses des Vinylchlorids auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurden Versuche mit je 100 mm Chlor und Vinylchloriddrucken von 15 bis 500 mm durchgeführt.

In Abb. 1 sind die extrapolierten Anfangsgeschwindigkeiten dieser Versuche in Abhängigkeit vom Vinylchloriddruck aufgezeichnet. Aus der Abbildung ist zu ersehen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit oberhalb von etwa 70 bis 100 mm Vinylchlorid unabhängig vom Druck des Vinylchlorids ist. Aus den folgenden Tabellen ist der Verlauf einiger Versuche (Nr. 27, 29, 30 und 32) bei 60°C im einzelnen zu ersehen.

Nr. 27. $T = 60^\circ \text{C. } J_0.$

$V = 102.4 \text{ mm. } Cl_2 = 97.8 \text{ mm.}$

$\Sigma \Delta t$	Σp	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
18 D ¹⁾	2.8	—	—
0.33	9.5	20.1	7.7
0.83	17.6	16.2	7.1
1.5	26.5	13.4	6.9
2.0	31.7	10.4	6.2
3.0	40.9	9.2	6.4
4	47.3	6.4	5.5
5	52.8	5.5	5.6
7	60.6	3.9	5.0
9	66.2	2.8	4.6
11	70.0	1.9	3.9
16	76.4	1.3	3.5
21	80.5	0.7	2.7

Nr. 29. $T = 60^\circ \text{C. } J_0.$

$V = 206.3 \text{ mm. } Cl_2 = 98.7 \text{ mm.}$

$\Sigma \Delta t$	Σp	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
6 D	0.3	—	—
0.5	8.7	16.8	6.2
1.0	18.2	19.0	8.2
1.5	25.9	15.4	7.8
2	32.6	13.4	7.8
3	42.7	10.1	7.1
4	49.9	7.2	6.4
5	56.0	6.1	6.6
7	64.5	4.3	6.1
9	70.4	3.0	5.7
11	74.5	2.0	5.1

¹⁾ D bedeutet „Dunkel“.

Nr. 30. $T = 60^\circ \text{C}$. J_0 . $V = 496.9 \text{ mm}$. $Cl_2 = 95.4 \text{ mm}$.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
12 D	1'0	—	—
0'5	9'7	17'4	6'9
1'0	18'6	17'8	8'2
1'5	25'7	14'2	7'7
2	31'9	12'4	7'7
3	41'4	9'5	7'1
4	49'2	7'8	7'4
5	55'0	5'8	6'9
7	63'3	4'2	6'4
9	69'4	3'0	6'4

Nr. 32. $T = 60^\circ \text{C}$. J_0 . $V = 51.9 \text{ mm}$. $Cl_2 = 101.1 \text{ mm}$.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
12 D	0'6	—	—
0'5	8'5	15'8	5'6
1'0	16'8	16'6	6'8
1'5	23'8	14'0	6'5
2	29'7	11'8	6'2
2'5	34'6	9'8	5'8
3	38'4	7'6	4'9
4	43'8	5'4	3'9
5	46'8	3'0	2'4
∞	50'7	—	—

Die nach Gleichung (1) berechneten Geschwindigkeitskonstanten k liegen bei dem Versuch Nr. 32 (50 mm V) mit ihren ersten Werten (abgesehen von der Induktionsperiode) tiefer als bei den Versuchen Nr. 27, 29 und 30. Das war auch zu erwarten, da ja die Reaktionsgeschwindigkeit bei Vinylchloriddrucken unterhalb 70 bis 100 mm nicht mehr unabhängig von der Konzentration des Vinylchlorids ist. Aus demselben Grunde ist das Absinken der Konstanten innerhalb der Versuche Nr. 32 (50 mm V) und Nr. 27 (100 mm V) verständlich. Auffallend ist jedoch, daß auch bei den Versuchen Nr. 29 und 30 (200 und 500 mm V), bei denen der Vinylchloriddruck nicht unter 100 mm sinkt, die Konstanten langsam abfallen.

Zu einer Erklärung dieses Verhaltens haben wir die im folgenden beschriebenen Beobachtungen bei Versuchen mit Zusatz von Reaktionsprodukt herangezogen. Bei diesen Versuchen wurden etwa 50 mm Reaktionsprodukt durch Zusatz von Vinylchlorid und Chlor im Reaktionsgefäß hergestellt und dann nach Zufügen von neuem Vinylchlorid und Chlor (je 100 mm) die Reaktionsgeschwindigkeit gemessen. Dabei zeigte sich, daß der Einfluß des Reaktionsproduktes stark von den Belichtungsbedingungen abhing, unter denen es hergestellt worden war. Waren zur Erreichung eines schnelleren Umsatzes bei der Herstellung des Reaktionsproduktes die Blau- und UV-Filter aus dem Strahlengang entfernt worden, so war die Geschwindigkeit nach Zufügen von neuem Vinylchlorid und Chlor um die Hälfte kleiner als bei einem entsprechenden Versuch ohne Zusatz von Reaktionsprodukt. War dagegen das Reaktionsprodukt mit demselben Licht, das bei den eigentlichen Messungen verwendet wurde, hergestellt worden, so war die Geschwindigkeit nur um etwa 10 bis 20% geringer als bei Versuchen ohne vorherigen Zusatz von Reaktionsprodukt.

Aus diesen Beobachtungen ist zu folgern, daß das Reaktionsprodukt $C_2H_3Cl_3$ selbst keinen hemmenden Einfluß auf die Geschwindigkeit hat, sondern daß die Hemmung auf die Anwesenheit eines Produktes zurückzuführen ist, das sich in irgendwelchen Nebenreaktionen während des Versuches bildet. Diese Verunreinigung muß sich während des Belichtens, und zwar offenbar in besonders starkem Maße im UV-Licht, bilden, denn wie andere Versuche zeigten, hatte eine Unterbrechung des Versuches durch eine längere Dunkelzeit keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Das geringe Absinken der Konstanten innerhalb der Versuche, auch bei Vinylchlorid drucken oberhalb 100 mm ist demnach durch die hemmende Wirkung einer infolge von Nebenreaktionen gebildeten Verbindung zu erklären.

Der Einfluß der Lichtintensität.

Zur Feststellung des Einflusses der Lichtintensität auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurden Versuche ausgeführt, bei denen die Intensität des Lichtes durch vorgesetzte Drahtgitter auf das 0·32fache geschwächt wurde ($J' = J_0 \cdot 0\cdot32$). Da bei der Berechnung der Konstanten k nicht die absolute Intensität des Lichtes berücksichtigt wurde, muß sich bei einer Schwächung der Intensität J_0 auf $J' = J_0 \cdot 0\cdot32$ eine Konstante $k' = k \cdot 0\cdot32$ bzw. $k' = k \cdot \sqrt{0\cdot32} = k \cdot 0\cdot565$ ergeben, je nachdem, ob die Geschwindigkeit proportional $J_{\text{abs.}}^1$ oder mit $J_{\text{abs.}}^{1/2}$ verläuft. Ein Vergleich des im folgenden angeführten Versuches Nr. 45 (J'), für dessen Geschwindigkeitskonstante k' sich im Mittel ein Wert von $k' = k \cdot \sqrt{0\cdot32} = k \cdot 0\cdot56$ ergibt, mit Versuch Nr. 44 (J_0) zeigt, daß die Lichtintensität mit der Wurzel in das Geschwindigkeitsgesetz eingeht. In der letzten Spalte des Versuches Nr. 45 ist jeweils der Wert des Quotienten k'/k angegeben.

Nr. 44. $T = 60^\circ \text{C. } J_0$.				Nr. 45. $T = 60^\circ \text{C. } J'$.					
$V = 100\cdot0 \text{ mm. } Cl_2 = 101\cdot5 \text{ mm.}$				$V = 100\cdot2 \text{ mm. } Cl_2 = 101\cdot8 \text{ mm.}$					
ΣAt	ΣAp	Ap/At	$k \cdot 10^2$	ΣAt	ΣAp	Ap/At	$k' \cdot 10^2$	k'/k	
10 D	2'3	—	—	10 D	0'9	—	—	—	
0'5	13'9	23'2	8'7	1	14'2	13'3	4'9	0'56	
1'0	23'2	18'6	8'3	2	24'4	10'2	4'6	0'56	
1'5	30'9	15'4	8'1	3	33'0	8'6	4'6	0'57	
3	46'6	10'5	7'2	6	49'1	5'4	3'9	0'54	
5	58'4	5'9	5'8	10	61'1	3'0	3'2	0'55	

Der Einfluß des Chlors.

Es wurden Versuche mit je 100 mm Vinylchlorid und steigendem Chlordruck von 25, 50 und 100 mm Cl_2 durchgeführt. Die angegebenen

Versuche Nr. 39, 33 und 36 zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional dem Chlordruck verläuft.

Nr. 39. $T=60^{\circ}\text{C. } J_0.$
 $V=99.8\text{ mm. } Cl_2=25.8\text{ mm.}$

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^3$
10 D	0.2	—	—
4	8.9	2.2	7.4
8	13.8	1.2	7.3
12	16.9	0.8	7.3
18	19.3	0.4	5.9
30	21.8	0.2	5.9

Nr. 33. $T=60^{\circ}\text{C. } J_0.$
 $V=100.4\text{ mm. } Cl_2=50.4\text{ mm.}$

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^3$
10 D	0.4	—	—
0.5	4.4	8.0	8.1
1.0	8.1	7.4	8.4
2.17	14.7	5.6	7.7
3.17	19.2	4.5	7.8
4.17	23.1	3.9	8.2
6.17	28.4	2.6	7.0
8.17	32.2	1.9	7.1
10.17	34.8	1.3	6.4
14.17	38.5	0.9	5.8
18.17	40.7	0.55	5.2

Nr. 36. $T=60^{\circ}\text{C. } J_0.$
 $V=99.3\text{ mm. } Cl_2=101.6\text{ mm.}$

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^3$
10 D	1.0	—	—
0.5	9.3	18.6	5.9
1.0	18.6	18.6	7.7
1.5	26.3	15.4	7.4
2.0	32.6	12.6	7.0
3	42.2	9.6	6.4
4	49.4	7.2	5.8
5	54.8	5.4	5.2
7	62.9	4.1	4.9
9	68.5	2.8	4.4
11	72.6	2.1	4.0

Der Einfluß des Gesamtdruckes.

Zur Untersuchung des Druckeinflusses auf die Geschwindigkeit wurden Versuche mit Difluordichlormethan als inertem Zusatzgas gemacht. Die beiden folgenden Versuche Nr. 49 und 50 zeigen eindeutig, daß eine Erhöhung des Gesamtdruckes unter sonst gleichen Versuchsbedingungen ohne Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist.

Nr. 49. $T=60^{\circ}\text{C. } J_0.$
 $V=118.4\text{ mm. } Cl_2=101.4\text{ mm.}$
 $CF_2Cl_2=499.6\text{ mm.}$

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^3$
6 D	0.7	—	—
0.5	7.4	13.4	4.7
1	16.8	18.8	7.5
1.5	24.7	15.8	7.4
2	31.8	14.2	7.6
3	43.3	12.5	7.5
4	51.8	8.5	7.3
5	58.8	7.0	7.4

Nr. 50. $T=60^{\circ}\text{C. } J_0.$
 $V=119.2\text{ mm. } Cl_2=100.8\text{ mm.}$

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^3$
6 D	0.3	—	—
0.5	8.2	15.8	5.6
1	17.6	18.8	7.8
1.5	25.8	16.4	7.9
2	32.8	14.0	7.3
3	43.5	10.7	6.3
4	51.0	7.5	6.5
5	57.2	6.2	6.5

Die Quantenausbeute der Reaktion.

Aus den bisher angegebenen Versuchsergebnissen folgt, daß die photochemische Bildung von 1,1,2-Trichloräthan aus Vinylchlorid und Chlor bei Vinylchloriddrucken oberhalb von etwa 70 mm Hg nach dem Geschwindigkeitsgesetz:

$$+ \frac{d[C_2H_3Cl_3]}{dt} = k \cdot [J_{abs}]^{1/2} [Cl_2]$$

verläuft. Bei Vinylchloriddrucken unterhalb von etwa 70 mm Hg geht auch die Konzentration des Vinylchlorids in die Geschwindigkeitsgleichung ein.

Die Quantenausbeute der Reaktion beträgt nach den vorliegenden Ergebnissen bei 60°, einem Chlordruck von 100 mm, Vinylchloriddrucken oberhalb von etwa 70 mm und einer absorbierten Lichtmenge von $1.95 \cdot 10^{10} \text{ hv/cm}^2 \cdot \text{sec}$ $6 \cdot 10^5$ Moleküle/hv.

Der Temperaturkoeffizient der Reaktion.

Zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten wurden Versuche bei 40° C ausgeführt. Zwei dieser Versuche sind im folgenden angegeben.

Nr. 6. $T = 40^\circ \text{C}$. J_0 .				Nr. 25. $T = 40^\circ \text{C}$. J_0 .			
$V = 205.0 \text{ mm}$. $Cl_2 = 97.8 \text{ mm}$.				$V = 101.5 \text{ mm}$. $Cl_2 = 49.5 \text{ mm}$.			
Σt	ΣAp	Ap/M	$k \cdot 10^2$	Σt	ΣAp	Ap/M	$k \cdot 10^2$
5.0	0.1	—	—	16.0	0.4	—	—
0.5	4.7	9.2	3.3	0.5	4.3	7.8	7.8
1	13.2	17.0	6.7	1	8.0	7.4	8.5
1.5	20.5	14.6	6.6	2	13.3	5.3	7.1
2	27.2	13.4	6.9	3	17.5	4.2	6.9
2.5	33.0	11.6	6.8	4	21.1	3.6	7.0
3	37.6	9.2	6.1	6	25.7	2.3	5.6
				8	29.5	1.9	6.0
				10	32.5	1.5	6.0

Aus dem Vergleich dieser Versuche mit den entsprechenden Versuchen bei 60° C (Nr. 29 und 33) ist ersichtlich, daß der Temperaturkoeffizient der Reaktion nahe bei 1 liegt und schwach positiv ist. Die hohe Quantenausbeute läßt dieses Ergebnis von vornherein erwarten. Eine genauere Bestimmung des Temperaturkoeffizienten wurde nicht durchgeführt.

Der Einfluß des Sauerstoffs.

Wie bereits bei den Vorversuchen erwähnt wurde, hemmt Sauerstoff selbst in geringen Spuren die Reaktion sehr stark. Bei Zusatz von etwa 1 mm Sauerstoff wird die Reaktion völlig unterdrückt.

Auch nach mehrstündigem Belichten tritt keine merkliche Druckabnahme ein. Versuche mit Zusatz von 100 mm Sauerstoff zeigten nach mehrstündigem Belichten mit verstärktem Licht keine Druckabnahme, eine sensibilisierte Oxydation tritt demnach nicht bzw. nur mit außerordentlich geringer Quantenausbeute auf.

Zusammenfassung und Diskussion der Versuchsergebnisse.

1. Die photochemische Chlorierung von Vinylchlorid verläuft in homogener Reaktion bei Vinylchloriddrucken oberhalb von etwa 70 bis 100 mm nach dem Geschwindigkeitsgesetz:

$$+ \frac{d[C_2H_3Cl_2]}{dt} = k[J_{abs.}]^{1/2}[Cl_2]. \quad (I)$$

Bei kleineren Vinylchloriddrucken geht auch die Konzentration des Vinylchlorids in die Gleichung ein. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist vom Gesamtdruck und vom Zusatz inerte Fremdgase unabhängig.

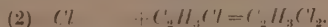
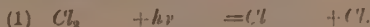
2. Die Quantenausbeute der Reaktion beträgt bei 60° einem Chlordruck von 100 mm Hg Vinylchloriddrucken oberhalb von etwa 70 mm Hg und einer absorbierten Lichtmenge von $1.95 \cdot 10^{19}$ h ν /sec \cdot cm² $6 \cdot 10^5$ Moleküle/h ν .

3. Der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit liegt, wie es bei der hohen Quantenausbeute zu erwarten ist, nur sehr wenig oberhalb von 1.

4. Sauerstoff hemmt die Reaktion sehr stark. Eine sensibilisierte Oxydation tritt mit merklicher Geschwindigkeit nicht auf.

Die photochemische Chlorierung des Vinylchlorids verläuft nach dem gleichen Geschwindigkeitsgesetz, das bereits bei der Chlorierung einiger anderer Äthylene (trans- und cis-Dichloräthylen¹), Trichloräthylen²), Tetrachloräthylen³)) gefunden wurde.

Der Reaktionsmechanismus für die Chlorierung des Vinylchlorids wird demnach analog dem der anderen angeführten Reaktionen sein. Er lautet:



¹) K. L. MÜLLER und H. J. SCHMACHER, Z. physik. Chem. (B) 35 (1937) 285, 456.

²) K. L. MÜLLER und H. J. SCHMACHER, Z. physik. Chem. (B) 35 (1937) 455.

³) K. SCHOTT und H. J. SCHMACHER, Z. physik. Chem. (B) 49 (1941) 107.

Das Reaktionsschema führt zu dem Geschwindigkeitsgesetz:

$$+ \frac{d[C_2H_3Cl_2]}{dt} = \frac{k_3}{\sqrt{k_4}} [J_{\text{abs.}}]^{1/2} [Cl_2]. \quad (\text{II})$$

Mit $k_3/\sqrt{k_4} = k$ geht diese Gleichung in die experimentell ermittelte Geschwindigkeitsgleichung (I) über.

Aus der Tatsache, daß der Temperaturkoeffizient von k nahezu 1 ist, folgt, daß $q = q_3 - 1/2 q_4$ nur wenig größer als Null ist, d. h. q_4 dürfte um nur wenig (einige kcal) kleiner als $2 q_3$ sein.

Aus der starken Sauerstoffhemmung, die ja durch eine Konkurrenzreaktion des Sauerstoffs mit Reaktion (3) bedingt ist, folgt, daß $k_{3O_2} \gg k_{3Cl_2}$ ist. Falls sich die sterischen Faktoren beider Reaktionen nicht wesentlich unterscheiden, so muß dieser Unterschied durch die Aktivierungsenergien bedingt sein. Da sich die Geschwindigkeitskonstanten sicher um einen Faktor von 10^4 oder mehr unterscheiden, so muß $q_3 \approx 6$ kcal und demgemäß $q_4 \approx 10$ kcal sein.

B. Die photochemische Bildung von 1, 2-Dibromchloräthan aus Vinylchlorid und Brom.

Die Reaktion wurde bei 70°, 80° und 90° C untersucht. Bei der Temperatur von 80° C, bei der die Mehrzahl der Versuche ausgeführt wurde, beträgt der Dampfdruck des Reaktionsproduktes 1, 2-Dibromchloräthan etwa 40 mm. Substitutionsreaktionen, deren Geschwindigkeiten offenbar um mehrere Größenordnungen unter denen der Additionsreaktion liegen, fanden ebenso wie bei der Chlorierung des Vinylchlorids nicht in merklicher Weise statt. Die Gesamtdruckabnahmen entsprachen stets einer nach der Gleichung $CH_2=CHCl + Br_2 \rightarrow CH_2Br-CHClBr$ ablaufenden Bruttoreaktion.

Die Untersuchung der photochemischen Bromierung wurde dadurch erschwert, daß bei den in Frage kommenden Temperaturen die thermische Reaktion zwischen Vinylchlorid und Brom bereits eine Geschwindigkeit besitzt, die gegenüber der der photochemischen Reaktion nicht mehr zu vernachlässigen ist. Wie Versuche zeigten, war die Geschwindigkeit dieser thermischen Reaktion vom Bromdruck stärker abhängig als vom Druck des Vinylchlorids.

Um die wahre Geschwindigkeit der photochemischen Reaktion zu ermitteln, wurde bei den Versuchen derart vorgegangen, daß nach jeder Belichtung die Geschwindigkeit der thermischen Reaktion gemessen wurde. Außerdem wurde mit Hilfe einer zweiten Stoppuhr

die Zeit vom Beginn der Belichtung bis zum Zeitpunkt der Druckablesung gemessen. Die letztere Messung mußte deswegen gemacht werden, weil ja nach Aufhören der Belichtung eine gewisse Zeit zur Einstellung des Manometers gebraucht wird und in diesem Zeitraum noch eine Druckabnahme infolge thermischer Reaktion erfolgt. Aus den erhaltenen Werten läßt sich in einfacher Weise die wahre Geschwindigkeit der photochemischen Reaktion ermitteln.

In den Versuchstabellen sind die verschiedenen Messungen durch entsprechende Indices gekennzeichnet, und zwar bedeuten: Δt_D die Dunkelzeit, Δt_L die Belichtungszeit und $\Delta t_{Abl.}$ die Zeit von Beginn der Belichtung bis zur Druckablesung. Die übrigen Bezeichnungen in den Tabellen haben dieselbe Bedeutung wie die in der Arbeit über die Chlorierung (S. 73) angegebenen. Die Geschwindigkeitskonstanten k wurden von Punkt zu Punkt nach der Gleichung:

$$\Delta p / \Delta t = k \cdot [Br_2][J_{abs.}]^{1/2}[V]^{1/2}$$

berechnet.

Um die Tabellen nicht zu umfangreich zu gestalten, wurden bei dem größeren Teil der Versuche, bei denen die Dunkelreaktion berücksichtigt werden mußte, lediglich die errechneten mittleren Brom- und Vinylchloriddrucke und die Geschwindigkeit der reinen Lichtreaktion angegeben.

Vorversuche zeigten, daß die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig vom Zusatz inerter Fremdgase, wie Kohlendioxyd und Frigen, ist. Sauerstoff hemmt die Reaktion sehr stark. Ferner war bereits aus den Vorversuchen zu ersehen, daß die Quantenausbeute der Bromierung einen ähnlich hohen Wert, etwa 10^5 Moleküle/ $h\nu$, wie die der Chlorierung hat. Bei den Versuchen wurde Licht der Wellenlänge 436 und 546 $m\mu$ verwendet. Die Intensität J_0 des in das Reaktionsgefäß einfallenden Lichtes betrug $3'4 \cdot 10^{13}$ $h\nu/sec$ (436 $m\mu$) und $1'5 \cdot 10^{14}$ $h\nu/sec$ (546 $m\mu$).

Der Einfluß des Vinylchlorids.

Der Einfluß des Vinylchlorids ist aus den Versuchen Nr. 2 und 7 (436 $m\mu$) bzw. 48 und 51 (546 $m\mu$) zu ersehen. Die Versuche zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Wurzel des Vinylchloriddruckes verläuft. (Bei den Versuchen Nr. 48 und 51 war die Dunkelreaktion zu vernachlässigen.) Infolge der verschiedenen Intensität des Lichtes (436 und 546 $m\mu$) unterscheiden sich die Konstanten der Versuche Nr. 2 und 7 von denen der Versuche Nr. 48 und 51.

Nr. 2. $T = 80^\circ \text{C}$. J_0 . 436 m μ . $Br_2 = 53.2 \text{ mm}$. $V = 107.1 \text{ mm}$.

Δt_D	Δt_L	Δt_{Abbl}	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t_D$	$\Delta p / \Delta t_L$	$k \cdot 10^3$
1	—	—	4.7	4.7	—	—
—	0.33	1	23.3	(3.4)	45.6	12.0
1	—	—	25.3	2.0	—	—
—	0.33	1	34.9	(1.6)	24.0	12.6
1	—	—	36.0	1.1	—	—
—	0.5	1	43.3	(1.0)	12.6	13.7
1	—	—	44.1	0.8	—	—

$$k_{\text{Mittel}} = 12.8 \cdot 10^{-3}$$

Nr. 7. $T = 80^\circ \text{C}$. J_0 . 436 m μ . $Br_2 = 50.5 \text{ mm}$. $V = 200.0 \text{ mm}$.

Δt_D	Δt_L	Δt_{Abbl}	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t_D$	$\Delta p / \Delta t_L$	$k \cdot 10^3$
0.5	—	—	3.0	6.0	—	—
—	0.25	0.5	21.9	(5.0)	65.4	12.7
0.5	—	—	24.1	4.4	—	—
—	0.25	0.5	34.0	(3.6)	32.4	12.5
0.5	—	—	35.2	2.4	—	—
—	0.27	0.5	40.8	(1.8)	17.6	13.7
0.5	—	—	41.3	1.0	—	—

$$k_{\text{Mittel}} = 13.0 \cdot 10^{-3}$$

Nr. 48. $T = 80^\circ \text{C}$. J' . 546 m μ .
 $Br_2 = 13.6 \text{ mm}$. $V = 25.3 \text{ mm}$.

Δt	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^3$
0.52	2.0	3.9	15.3
0.77	4.1	2.7	14.2
1.0	5.9	1.8	13.7
1.5	7.8	1.3	14.4
2.5	9.5	0.7	13.2

$$k_{\text{Mittel}} = 14.2 \cdot 10^{-3}$$

Nr. 51. $T = 80^\circ \text{C}$. J' . 546 m μ .
 $Br_2 = 13.9 \text{ mm}$. $V = 500.3 \text{ mm}$.

Δt	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^3$
2 D	0.5	—	—
0.25	4.0	14.0	13.8
0.30	7.0	10.0	15.8
0.42	9.4	5.8	16.1
0.58	11.1	2.9	16.2
0.67	12.0	1.3	13.7
	13.8	—	—

$$k_{\text{Mittel}} = 15.1 \cdot 10^{-3}$$

Der Einfluß der Lichtintensität.

Den Einfluß der Lichtintensität zeigen die beiden Versuche Nr. 3 und 11. Bei Versuch Nr. 11 wurde das Licht durch ein Drahtgitter auf das 0.32fache ($J' = J_0 \cdot 0.32$) geschwächt. Die Konstante k bei diesem Versuch beträgt im Mittel $7.3 \cdot 10^{-3}$, bei Versuch Nr. 3 $12.4 \cdot 10^{-3}$. Da $7.3/12.4 = 0.59 \sim \sqrt{0.32}$ ist, folgt daraus, daß die Lichtintensität mit der Wurzel in das Geschwindigkeitsgesetz eingeht.

Nr. 3. $T=80^{\circ}\text{C}$. J_0 . 436 m μ .
 $Br_2=52.3$ mm. $V=48.6$ mm.

Br_2	V	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^3$
44.4	40.7	32.4	11.6
32.6	28.9	19.8	11.8
24.0	20.3	12.6	12.7
17.1	13.4	6.6	12.4
12.2	8.5	3.8	13.8
			$k_{\text{Mittel}}=12.4 \cdot 10^{-3}$

 Nr. 11. $T=80^{\circ}\text{C}$. J' . 436 m μ .
 $Br_2=50.2$ mm. $V=50.8$ mm.

Br_2	V	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^3$
44.5	45.1	20.4	7.0
35.0	35.6	15.1	7.5
27.0	27.6	10.1	7.6
20.4	21.0	6.1	7.3
15.4	16.0	3.8	7.2
			$k_{\text{Mittel}}=7.3 \cdot 10^{-3}$

Der Einfluß des Broms, inerten Fremdgase und des Reaktionsproduktes.

Zur Ermittlung des Bromeinflusses wurden Versuche mit je 50 mm Vinylchlorid und Bromdrucken von 20, 50 und 100 mm durchgeführt. Im folgenden ist eine Versuchsreihe dieser Art angeführt (Versuche Nr. 26, 28 und 27).

 Nr. 26. $T=80^{\circ}\text{C}$. J' . 546 m μ .
 $Br_2=20.8$ mm. $V=51.4$ mm.

Br_2	V	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^3$
18.5	49.1	10.8	17.4
14.6	45.2	8.4	19.7
11.2	41.8	5.3	19.0
8.3	38.9	3.6	20.5
			$k_{\text{Mittel}}=19.2 \cdot 10^{-3}$

 Nr. 28. $T=80^{\circ}\text{C}$. J' . 546 m μ .
 $Br_2=50.2$ mm. $V=51.4$ mm.

Br_2	V	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^3$
44.7	45.9	31.5	15.1
36.4	37.6	22.8	15.9
29.4	30.6	15.6	16.3
23.6	24.8	10.4	16.6
18.8	20.0	6.3	15.4
			$k_{\text{Mittel}}=15.9 \cdot 10^{-3}$

 Nr. 27. $T=80^{\circ}\text{C}$. J' . 546 m μ . $Br_2=98.4$ mm. $V=51.0$ mm.

Br_2	V	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^3$
86.7	39.3	56.6	12.4
74.9	27.5	38.7	12.2
65.7	18.3	26.8	12.2
58.2	10.8	18.3	12.9
			$k_{\text{Mittel}}=12.4 \cdot 10^{-3}$

Aus diesen Versuchen läßt sich ersehen, daß die nach der Gleichung

$$\Delta p/\Delta t = k [Br_2] [J_{\text{abs.}}]^{1/2} [V]^{1/2} \quad (I)$$

berechneten Geschwindigkeitskonstanten k innerhalb eines Versuches konstant sind, womit also die Richtigkeit des Geschwindigkeitsgesetzes, d. h. Proportionalität der Geschwindigkeit mit dem Bromdruck sichergestellt zu sein scheint. Auffallend ist jedoch, daß die Konstanten bei Versuchen mit verschiedenem Bromdruck verschiedene Werte haben. Sie fallen mit steigendem Bromdruck. Aus dieser Tatsache auf eine Bromabhängigkeit der Geschwindigkeit von der Form

$\frac{[Br_2]}{[Br_2] + k'}$ zu schließen, ist jetzt nicht möglich; denn bei Richtigkeit dieser Annahme müßten die nach Gleichung (I) berechneten Konstanten innerhalb eines Versuches mit abnehmendem Bromdruck ansteigen, während sie ja tatsächlich konstant sind. Rechnet man andererseits mit dem Ausdruck $\frac{[Br_2]}{[Br_2] + k'}$, so fallen die Konstanten innerhalb eines Versuches stark ab. Auf Grund dieser Tatsache wird man dazu angehalten, das Verhalten der Konstanten durch einen spezifischen, physikalischen, hemmenden Druckeinfluß des Broms und einen gleich großen Einfluß des Reaktionsproduktes zu erklären. Da die Summe des Broms und des Reaktionsproduktes während eines Versuches konstant bleibt, ist die Konstanz der nach (I) berechneten Geschwindigkeitskonstanten innerhalb des gleichen Versuches verständlich. Daß die Überlegungen begründet sind, geht aus den Versuchen mit Zusatz von Reaktionsprodukt hervor.

Zunächst sei ein Versuch (29) mit 20 mm Brom und 50 mm Vinylchlorid ohne jeden Zusatz angeführt. Seine Geschwindigkeitskonstante hat im Mittel den Wert $15.5 \cdot 10^{-3}$. In Versuch Nr. 31, der mit denselben Mengen Brom und Vinylchlorid, aber einem Zusatz von 35 mm Reaktionsprodukt, durchgeführt wurde, ist der Mittelwert der Konstanten auf $11.5 \cdot 10^{-3}$ gesunken. Das Reaktionsprodukt — es wurde durch Umsatz entsprechender Mengen Brom und Vinylchlorid im Reaktionsgefäß hergestellt — wirkt also hemmend. Wenn nun das Reaktionsprodukt einen gleich großen (physikalischen) Druckeinfluß wie das Brom hat, so muß ein Versuch mit 55 mm Brom und 50 mm Vinylchlorid, aber ohne vorherigen Zusatz von Reaktionsprodukt, dieselbe Geschwindigkeitskonstante k wie Versuch Nr. 31 haben. Versuch Nr. 32 zeigt, daß dies innerhalb der Meßgenauigkeit der Fall ist. k beträgt $10.7 \cdot 10^{-3}$.

Nr. 29. $T = 90^\circ \text{C}$. J' . 546 m μ .

$Br_2 = 19.7 \text{ mm}$. $V = 48.0 \text{ mm}$.

Br_2	V	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^3$
17.5	45.8	8.4	15.3
14.4	42.7	6.0	15.4
11.6	39.9	5.0	17.9
9.5	37.8	2.8	13.5

$k_{\text{Mittel}} = 15.5 \cdot 10^{-3}$

Nr. 31. $T = 90^\circ \text{C}$. J' . 546 m μ .

$Br_2 = 21.4 \text{ mm}$. $V = 52.0 \text{ mm}$.

$C_2H_3ClBr_2 = 36.5 \text{ mm}$.

Br_2	V	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^3$
19.7	50.5	9.3	(13.7)
16.8	47.6	6.5	12.4
13.9	44.7	4.8	12.3
11.3	42.1	3.0	10.8
9.1	39.9	2.1	10.6

$k_{\text{Mittel}} = 11.5 \cdot 10^{-3}$

Nr. 32. $T=90^{\circ}\text{C}$. J' . 546 mm. $Br_2=56.0\text{ mm}$. $V=50.9\text{ mm}$.

Br_2	V	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^3$
51.3	46.2	28.8	11.5
42.8	37.7	20.6	11.9
36.0	30.9	13.8	9.4
30.5	25.4	9.5	10.6
26.3	21.2	7.8	11.6

$$k_{\text{Mittel}} = 11.0 \cdot 10^{-3}$$

Zur weiteren Untersuchung der Reaktion waren nun noch Versuche über den Einfluß inerte Fremdgase auszuführen. Als Zusatzgase wurden Difluordichlormethan und Kohlensäure verwendet. Die Versuche ergaben, daß keines der beiden Zusatzgase einen nennenswerten Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat. Als Beispiele sind die Versuche Nr. 36 und 37 (Zusatz von CF_2Cl_2) angeführt.

Nr. 36. $T=80^{\circ}\text{C}$. J' . 546 mm.
 $Br_2=20.9\text{ mm}$. $V=49.4\text{ mm}$.

Br_2	V	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^3$
18.6	47.1	10.5	17.4
14.6	43.1	8.6	21.1
11.5	40.0	4.3	15.2
8.9	37.4	3.5	18.6
6.7	35.2	1.9	16.0

$$k_{\text{Mittel}} = 17.6 \cdot 10^{-3}$$

Nr. 37. $T=80^{\circ}\text{C}$. J' . 546 mm.
 $Br_2=20.9\text{ mm}$. $V=49.6\text{ mm}$.
 $CF_2Cl_2=420.2\text{ mm}$.

Br_2	V	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^3$
18.9	47.6	10.2	16.0
14.9	43.6	7.7	18.0
11.4	40.1	5.5	19.3
8.4	37.1	3.5	20.1
6.0	34.7	1.9	19.7

$$k_{\text{Mittel}} = 18.6 \cdot 10^{-3}$$

Die bisherigen Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Die Bromierung des Vinylchlorids läßt sich durch eine Geschwindigkeitsgleichung von der Form

$$\Delta p/\Delta t = k \cdot [Br_2][J_{\text{aba}}]^{1/2}[V]^{1/2}$$

beschreiben. Inerte Zusatzgase, wie Frigen und Kohlensäure, sind ohne merklichen Einfluß auf die Geschwindigkeit, dagegen besitzen Brom und das Reaktionsprodukt einen gleich großen spezifischen (physikalischen) Einfluß, der sich in einer Hemmung der Geschwindigkeit bemerkbar macht. Da sich die Summe des Broms und des Reaktionsproduktes innerhalb eines Versuches nicht ändert, sind die nach Gleichung (I) berechneten Werte für k innerhalb des Versuches konstant. Sie besitzen jedoch bei Versuchen mit verschiedenem Bromdruck verschiedene Werte. Die Konstante k in Gleichung (I) läßt sich demnach in der Form $k = k'/k''$ beschreiben, wobei k'' eine Funktion von $[M] = [Br_2 + \text{Reaktionsprodukt}]$ ist.

Die Quantenausbeute.

Die Reaktion hat bei 80° C, Brom- und Vinylchloriddrucken von je 100 mm und einer absorbierten Lichtmenge von $2.5 \cdot 10^{11} \text{ } h\nu/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}$ für die Wellenlänge 436 m μ eine Quantenausbeute von $1.8 \cdot 10^5$ Moleküle/ $h\nu$. Für die Wellenlänge 546 m μ beträgt sie bei einer absorbierten Lichtmenge von $2.6 \cdot 10^{11} \text{ } h\nu/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}$ $1.9 \cdot 10^5$ Moleküle/ $h\nu$. Die Quantenausbeute hat demnach für beide Wellenlängen innerhalb der Meßgenauigkeit den gleichen Wert.

Der Temperaturkoeffizient der Reaktion.

Der Temperaturkoeffizient der Reaktion wurde aus bei 70° und 90° C ausgeführten Versuchen bestimmt. Wegen der Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante vom Bromdruck müssen zu seiner Bestimmung Versuche mit gleichem Bromdruck herangezogen werden. Die Versuche wurden mit je 40 mm Brom und 50 mm Vinylchlorid ausgeführt (Versuche Nr. 17 und 19).

Nr. 17. $T = 90^\circ \text{ C}$. J_0 . 436 m μ . $Br_2 = 41.0 \text{ mm}$. $V = 51.9 \text{ mm}$.				Nr. 19. $T = 70^\circ \text{ C}$. J_0 . 436 m μ . $Br_2 = 40.6 \text{ mm}$. $V = 52.7 \text{ mm}$.			
Br_2	V	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^3$	Br_2	V	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^3$
35.7	46.6	27.2	11.5	34.4	46.5	35.5	15.7
27.3	38.2	19.5	12.3	25.4	37.5	23.2	16.0
20.6	31.5	12.8	12.4				
15.1	26.0	7.8	12.3				
11.4	22.3	4.4	10.8				
$k_{\text{Mittel}} = 11.9 \cdot 10^{-3}$				$k_{\text{Mittel}} = 15.9 \cdot 10^{-3}$			

Die Versuche zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur abnimmt. Der Mittelwert von k_{90} beträgt $11.5 \cdot 10^{-3}$, der von k_{70} $16.0 \cdot 10^{-3}$. Der Temperaturkoeffizient hat demnach den Wert $\sqrt[11.5]{16.0} = 0.85$.

Der Einfluß des Sauerstoffs.

Sauerstoff hemmt selbst in geringen Mengen die photochemische Reaktion sehr stark. Die Dunkelreaktion wird weniger beeinflusst. Um zu prüfen, ob eine sensibilisierte Oxydation auftritt, wurde ein Versuch mit 18 mm Brom, 117 mm Sauerstoff und 350 mm Vinylchlorid ausgeführt. Aus dem Strahlengang waren alle Filter, Blende und Mattscheibe herausgenommen worden, so daß die Lichtintensität mindestens 100mal stärker als die bei den bisherigen Versuchen ver-

wendete war. Nach 3stündigem Belichten betrug die Druckabnahme 14 mm, nach 6 Stunden 25 mm. An den Wänden des Reaktionsgefäßes hatte sich, wahrscheinlich infolge Polymerisation des Vinylchlorids, ein weißer Beschlag gebildet. Die zu große Druckabnahme dürfte hierdurch bedingt sein. Der Verlauf des Versuches zeigt, daß eine sensibilisierte Oxydation des Vinylchlorids nicht in merklichem Maße stattgefunden haben kann.

Zusammenfassung und Diskussion der Versuchsergebnisse.

1. Die photochemische Bromierung des Vinylchlorids verläuft nach Berücksichtigung der bei Temperaturen oberhalb 60°C bereits merklichen Dunkelreaktion in homogener Reaktion nach dem Geschwindigkeitsgesetz:

$$+ \frac{d[C_2H_3ClBr_2]}{dt} = k[Br_2][J_{abs.}]^{1/2}[C_2H_3Cl]^{1/2}. \quad (I)$$

Die Werte für k sind innerhalb eines Versuches konstant, fallen jedoch mit steigendem Bromdruck und Zusatz von Reaktionsprodukt, während Zusatz von inertem Fremdgas ohne Einfluß ist. Aus diesem Verhalten wurde geschlossen, daß sowohl Brom als auch das Reaktionsprodukt einen gleich großen spezifischen „physikalischen“ Druckeinfluß ausüben. Die Konstante k läßt sich in der Form $k = k'/k''$ ausdrücken, wobei k'' eine Funktion der Summe von Brom und Reaktionsprodukt ist. Da diese Summe innerhalb eines Versuches konstant bleibt, so hat demnach auch $k = k'/k''$ für jeden Versuch einen konstanten Wert.

2. Die Quantenausbeute der Reaktion ist für die Wellenlängen 436 m μ und 546 m μ praktisch die gleiche. Sie hat bei 80°, Brom- und Vinyl drucken von je 100 mm und einer absorbierten Lichtmenge von $2.5 \cdot 10^{11} \text{ h}\nu/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}$ einen Wert von $2 \cdot 10^5$ Molekülen/h ν .

3. Der Temperaturkoeffizient, der aus Versuchen mit gleichen Bromdrucken bei 70° und 90°C bestimmt wurde, beträgt für 10° Temperaturerhöhung 0.85.

4. Sauerstoff hemmt die Reaktion stark. Eine sensibilisierte Oxydation tritt nicht mit merklicher Geschwindigkeit auf.

Es ist naheliegend, bei der Deutung des Geschwindigkeitsgesetzes auf das Phosgenschema zurückzugreifen, denn die Geschwindigkeitsgleichung (I) stimmt mit der für die photochemische Phosgenbildung bei tiefen Temperaturen geltenden Formel überein. Man wird dann zu folgendem Mechanismus geführt.

1. $Br_2 + h\nu = 2 Br.$
2. 3. $Br + C_2H_3Cl \rightleftharpoons C_2H_3ClBr$ eingestelltes Gleichgewicht.
4. $C_2H_3ClBr + Br_2 = C_2H_3ClBr_2 + Br.$
5. $C_2H_3ClBr + Br = C_2H_3Cl + Br_2.$

Dieses Reaktionsschema führt zwar zu einem Geschwindigkeitsgesetz von der Form der Gleichung (I), nämlich zu der Gleichung

$$-\frac{d[Br_2]}{dt} = \frac{k_4}{k_5^{1/2} K_2^{1/2}} [Br_2] [J_{abs.}]^{1/2} [V]^{1/2},$$

es erklärt aber nicht den spezifischen Einfluß des Broms und des Reaktionsproduktes, d. h. die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k von der Summe der Konzentrationen beider Substanzen. Da die beiden Gase hemmend wirken, liegt die Annahme nahe, daß sie in spezifischer Weise den Kettenabbruch begünstigen. Nimmt man außer dem Kettenabbruch (5) noch einen zusätzlichen Kettenabbruch nach



an, wobei für M sowohl das Reaktionsprodukt als auch Brom zu setzen ist, so erhält man ein Geschwindigkeitsgesetz von der Form

$$-\frac{d[Br_2]}{dt} = \frac{k_4}{k_5^{1/2} K_2^{1/2}} \frac{1}{\sqrt{\frac{k_6}{k_{6a}} + [M]}} [Br_2] [J_{abs.}]^{1/2} [V]^{1/2}.$$

$$[M] = [Br_2 + \text{Reaktionsprodukt}].$$

Für $\frac{k_4}{k_5^{1/2} \cdot K_2^{1/2}} = k'$ und $\sqrt{\frac{k_6}{k_{6a}} + [M]} = k''$

geht die obige Gleichung in das experimentell gefundene Gesetz

$$-\frac{d[Br_2]}{dt} = \frac{k'}{k''} [Br_2] [J_{abs.}]^{1/2} [V]^{1/2}$$

über.

Die Einführung von Reaktion (5a), die lediglich dazu dient, den Einfluß des Broms und des Reaktionsproduktes zu erklären, besagt nichts anderes, als das Brom und Dibromchloräthan die Addition von Br -Atomen an C_2H_3ClBr -Radikale um einige Größenordnungen (etwa 100mal) stärker begünstigen als die übrigen bei der Reaktion anwesenden Moleküllarten und Zusatzgase, wie Frigen und Kohlendioxyd. Eine derartig spezifischer Einfluß ist zwar ungewöhnlich, jedoch durchaus möglich. Entscheidend für uns, mit dieser Reaktion zu operieren, war die Tatsache, daß es uns auf keine andere Weise gelungen war, den experimentell gesicherten Druckeinfluß des Broms und Dibromchloräthans zu deuten.

Über die Aktivierungsenergie der Teilreaktionen lassen sich nur wenig gesicherte Angaben machen. So ist aus der starken Sauerstoffhemmung zu folgern, daß die Reaktion (4) mindestens um den Faktor 10^5 langsamer verlaufen muß als die Reaktion des gleichen Radikals mit Sauerstoff. Also $q_4 \cong 7$ kcal. Da über die Größe von q_{5a} und q_5 keine sicheren Angaben gemacht werden können, so läßt sich auch Q_2 , die Wärmetönung der Reaktion (2), mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten der Gesamtreaktion nicht exakt ausrechnen. Es läßt sich hierfür lediglich eine obere Grenze angeben.

Da der Gesamtreaktion eine scheinbare Aktivierungsenergie von -4 kcal zukommt, so erhält man mit dem angegebenen Wert von 7 kcal für q_4 und der Annahme, daß $q_5 \approx q_{5a} \approx 0$, für Q_2 einen Wert von etwa 22 kcal. Der tatsächliche Wert dürfte bei etwa 15 kcal liegen.

Frankfurt a. M., Institut für Physikalische Chemie der Universität.

Die Kinetik der Verdampfung von Ammoniumchlorid.

Von

H. Spingler¹⁾.

(Mit 4 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 13. 3. 42.)

Die Geschwindigkeit der (unter vollständiger Dissoziation zu Ammoniak und Chlorwasserstoff erfolgenden) Verdampfung von Ammoniumchlorid im Vakuum ist sehr viel geringer als nach dem Dampfdruck zu erwarten wäre. Die Messung der Verdampfungsgeschwindigkeit und ihrer Temperaturabhängigkeit führen zu folgendem Bild: Im Dampfdruckgleichgewicht erfolgt die Verdampfung aus einer Schicht leicht beweglicher, locker gebundener NH_3 - und HCl -Moleküle verhältnismäßig hoher Konzentration. Im Vakuum dagegen ist der langsamste Vorgang, nämlich der Übergang von NH_4Cl -Ionenpaaren vom Kristallgitter in die Oberfläche, geschwindigkeitsbestimmend.

Einleitung.

Der Phasenübergang fest—gasförmig in Einstoffsystemen kann als die einfachste Reaktion eines festen Körpers aufgefaßt werden.

Die unter vollständiger Dissoziation zu Ammoniak und Chlorwasserstoff erfolgende Verdampfung von Ammoniumchlorid bildet den Übergang von der „reinen“ Verdampfung zu der irreversiblen Zersetzung von Kristallen zu nur gasförmigen Produkten.

Diesen Vorgängen am nächsten verwandt ist der thermische Zerfall von Kristallarten unter Bildung fester und gasförmiger Reaktionsprodukte. Der Verdampfung entspricht dabei der zum Gleichgewicht führende thermische Zerfall, wie er etwa bei den Carbonaten vorliegt, während z. B. der thermische Zerfall der Ammoniumchromate²⁾ der obengenannten irreversiblen Zersetzung entspricht.

Zahlreiche Untersuchungsergebnisse liegen vor für die „reine“ Verdampfung³⁾, reversible und irreversible Zerfallsreaktionen sowie für Reaktionen von Fremdgasen mit festen Oberflächen und katalytische Umsetzungen an solchen.

Die Kinetik der „dissoziierenden“ Verdampfung, einer wichtigen Übergangsstufe zu den obengenannten übrigen Reaktionen ist da-

¹⁾ Auszug aus der Habilitationsschrift. Heidelberg 1941. ²⁾ K. FISCHBECK und H. SPINGLER, Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939) 209. ³⁾ Zusammenfassung: M. VOLMER, Kinetik der Phasenbildung. Dresden: Th. Steinkopff 1939.

gegen noch nicht untersucht. Am Beispiel des Ammoniumchlorids soll in der vorliegenden Arbeit versucht werden, einen Einblick in die Elementarvorgänge derartiger Reaktionen zu gewinnen.

Die Kinetik der Verdampfung von Kristallen.

Das Bild der kinetischen Theorie besagt für das Dampfdruckgleichgewicht, daß die Zahl der pro Zeiteinheit verdampfenden und sich kondensierenden Teilchen (Moleküle, Atome oder Ionen) gleich groß ist. Bezeichnet man die Verdampfungsgeschwindigkeit (Zahl der von 1 cm² in 1 Sekunde verdampfenden Teilchen) mit W_1 und die Kondensationsgeschwindigkeit (entsprechende Zahl der sich kondensierenden Teilchen) mit W_2 , so gilt für das Gleichgewicht:

$$W_1 = W_2.$$

Wird jedes auftreffende Teilchen kondensiert, dann ist bei Gültigkeit der idealen Gasgesetze für den Dampf¹⁾

$$W_1 = W_2 = \frac{N}{\sqrt{2\pi} M R T} p. \quad (1)$$

(N LOSCHMIDTSche Zahl, M Molekulargewicht, R Gaskonstante, T absolute Temperatur, p Dampfdruck.) Wird nur der Bruchteil α der auftreffenden Teilchen kondensiert, so ist

$$W_1 = W_2 = \alpha \cdot \frac{N}{\sqrt{2\pi} M R T} p. \quad (2)$$

Die experimentelle Prüfung dieser Gleichungen erfolgt durch Messung der Verdampfungsgeschwindigkeit unter Verhinderung der Rekombination verdampfter Molekeln (Hochvakuum, Kondensation der verdampften Molekeln an tiefgeköhlten Wänden, die höchstens den Abstand der mittleren freien Weglänge von der verdampfenden Oberfläche haben).

Prinzipiell möglich ist auch die Messung der Kondensationsgeschwindigkeit unter Ausschaltung der Verdampfung. Die dabei notwendige Tiefkühlung der Oberfläche verursacht jedoch Veränderungen, die sicherlich nicht vernachlässigt werden dürfen.

Der Vergleich der beobachteten mit der errechneten Verdampfungsgeschwindigkeit liefert nach Gleichung (2) den sogenannten „Kondensationskoeffizienten“ α . Auf diese Weise wurden für verschiedene Flüssigkeiten und feste Körper α -Werte bestimmt²⁾.

¹⁾ H. HERTZ, Wied. Ann. 17 (1882) 193.
loc. cit., S. 21 ff.

²⁾ Zusammenfassung: M. VOLMER.

Auch bei weitestgehender Einhaltung gewisser experimenteller Voraussetzungen (Oberflächenreinheit¹⁾ und Kenntnis der Oberflächentemperatur²⁾) werden vielfach α -Werte gefunden, die unter 1 liegen. Größenordnungsmäßig ergibt sich im Mittel $\alpha=0.1$ bis 1. Es ist also anzunehmen, daß α eine reale physikalische Bedeutung besitzt. Grundsätzlich gibt es zwei Möglichkeiten einer Erklärung:

1. Nicht alle auftreffenden Teilchen werden kondensiert, ein Teil wird reflektiert.
2. Die absolute Verdampfungsgeschwindigkeit im Gleichgewicht (die nicht gemessen werden kann) unterscheidet sich von der entfernt vom Gleichgewicht (im Vakuum) gemessenen.

Näherliegend ist zunächst die erste Annahme, α wurde deshalb die Bezeichnung „Kondensationskoeffizient“ gegeben.

Eine direkte experimentelle Prüfung von 1 durch Messung der Kondensationsgeschwindigkeit birgt, wie oben erwähnt, grundsätzliche Schwierigkeiten, da die kondensierende Oberfläche des Kristalls wesentlich unter die der Sättigung des Dampfes entsprechende Temperatur gekühlt werden muß. Einer der wenigen durchgeführten Versuche³⁾ ergab bei der Messung der Kondensationsgeschwindigkeit an festem Quecksilber in ungefährer Übereinstimmung mit den Verdampfungsversuchen $\alpha=0.9$.

Viel häufiger als die Kondensation bzw. Reflexion von Dampfmolekülen am eigenen Kristall wurde sowohl in theoretischer wie in experimenteller Beziehung die Kondensation und Reflexion und der damit in Zusammenhang stehende Energieaustausch („Akkommodation“) von Gasmolekülen an fremden Oberflächen untersucht⁴⁾.

Wenn man die dabei erhaltenen theoretischen und experimentellen Ergebnisse im Hinblick auf die Kondensation von Dampfmolekülen am eigenen Kristall zusammenfaßt, so läßt sich feststellen:

¹⁾ Vgl. M. KNUDSEN, Ann. Physik **47** (1915) 697. K. BENNEWITZ, Ann. Physik **59** (1919) 193. H. MACHE, Z. Physik **107** (1937) 310. ²⁾ Vgl. T. ALTY und C. A. MACKAY, Proc. Roy. Soc. London (A) **149** (1935) 104. T. ALTY, Proc. Roy. Soc. London (A) **131** (1931) 554. W. PRÜGER, Z. Physik **115** (1940) 202. ³⁾ M. VOLMER und J. ESTERMANN, Z. Physik **7** (1921) 1. ⁴⁾ Vgl. Zusammenfassung: A. EUCKEN, Naturwiss. **25** (1937) 204. Akkommodation: M. KNUDSEN, Ann. Physik **34** (1911) 593. BAILE, Ann. Physik **44** (1914) 145. Reflexion: I. LANGMUIR, Physic. Rev. **8** (1916) 149. M. KNUDSEN, Ann. Physik **48** (1915) 1113. R. W. WOOD, Philos. Mag. Ser. 6, **30** (1915) 300. J. B. TAYLOR, Physic. Rev. **35** (1930) 375. F. KNAUER und O. STERN, Z. Physik **53** (1929) 779. JOHNSON, Physic. Rev. **31** (1928) 1122. J. ESTERMANN, Z. Elektrochem. **31** (1925) 441.

1. Eine direkte Reflexion einzelner Molekeln ist äußerst unwahrscheinlich.

2. Eine scheinbare Reflexion kommt dadurch zustande, daß die mittlere Verweilzeit eines Dampfmoleküls an der Oberfläche kleiner ist als die mittlere Verweilzeit eines dem Kristallverband angehörenden Oberflächenmoleküls. Die „Reflexion“ besteht also in einer Kondensation und Wiederverdampfung.

Eine Ausnahme mag die direkte Reflexion kompliziert gebauter Moleküle durch sterische Hinderung oder von Dipolmolekülen durch elektrische Abstoßung bilden. Jedoch liegen darüber keine unmittelbaren Erfahrungen vor. Auf indirektem Wege (über die Verdampfung) erhaltene Ergebnisse¹⁾ sprechen wohl dafür, sind aber nicht als eindeutig (siehe oben) zu werten.

Die zweite obengenannte mögliche Erklärung der Tatsache, daß α -Werte < 1 gefunden werden, bezieht sich nicht auf den Kondensations- sondern auf den Verdampfungsvorgang. Sie läßt sich beurteilen, wenn es gelingt, die Verdampfungsgeschwindigkeit unmittelbar, d. h. aus dem Emissionsakt zu berechnen, ohne den Umweg Gleichgewicht — Kondensation zu benutzen, der die unberechenbare Möglichkeit einer Kondensationshemmung (Reflexion) einschließt. Solche Versuche wurden verschiedentlich unternommen²⁾.

Die Grundlage aller dieser Berechnungen bildet das einfache, von STERN³⁾ zur Aufstellung der Dampfdruckgleichung benutzte Modell des einatomigen festen Körpers, bei dem die Atome harmonische Schwingungen einheitlicher Frequenz um ihre Gleichgewichtslage vollführen und der Übergang von der Gleichgewichtslage in den Gasraum die Arbeit λ'_0 erfordert (λ'_0 - atomare Verdampfungswärme am absoluten Nullpunkt (λ_0) + Nullpunktsschwingungsenergie).

Die Abweichungen der gemessenen von den so berechneten Verdampfungsgeschwindigkeiten können jedoch, wie sich bei näherer Betrachtung ergibt, nicht ohne weiteres gedeutet werden. Sie werden aber vor allen Dingen auf die Vereinfachungen des Modells gegenüber der Wirklichkeit zurückzuführen sein. Weitergehende Schlüsse, die einen „Kondensations“- oder „Verdampfungskoeffizienten“ be-

¹⁾ Vgl. T. ALTY, Proc. Roy. Soc. London (A) **161** (1937) 68. T. ALTY, Nature **1937**, 374. METZGER und MIESCHER, Nature **1938**, 572. ²⁾ HERZFELD, Kinetische Theorie der Wärme. Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik **3** (1925) 2. K. BENNEWITZ, Ann. Physik **59** (1919) 202. POLANYI und WIGNER, Z. physik. Chem. (A) **139** (1928) 448. ³⁾ O. STERN, Z. Elektrochem. **25** (1919) 66.

treffen, können nicht gezogen werden, da sie sich zu weit von den experimentellen Grundlagen entfernen.

Einen wesentlichen Fortschritt brachte die Erkenntnis VOLMERS¹⁾, daß eine bessere Annäherung an die Wirklichkeit erzielt werden kann, wenn man mit KOSSEL²⁾ und STRANSKI³⁾ berücksichtigt, daß an der Oberfläche eines Kristalls besondere Bindungsverhältnisse herrschen. Hier genügt nicht das einfache STERNsche Modell, das eine gleichartige Bindung sämtlicher Teilchen des Kristalls annimmt. KOSSEL und STRANSKI zeigten, daß zwischen den einzelnen Plätzen ganz wesentliche Unterschiede bestehen.

In Abb. 1⁴⁾ sind an dem schematischen Bild eines Steinsalzkristalls die Ablöseenergien einzelner Ionen an verschiedenen Ober-

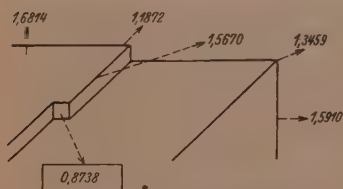


Abb. 1. Energetische Verhältnisse beim Abbau eines Steinsalzkristalls (nach W. KOSSEL, Die molekularen Vorgänge beim Kristallwachstum, Leipziger Vorträge 1928).

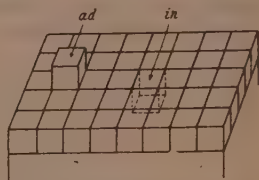


Abb. 2. Anlagerung (ad) an einer glatten Netzebene und Ablösung (in) aus einer glatten Netzebene (nach M. VOLMER, Kinetik der Phasenbildung. Th. Steinkopff 1939).

flächenplätzen eingezeichnet. (Als Einheit der Ablösearbeit ist die Trennungsarbeit $q = e^2/\delta$ zweier isolierter Ionen im Abstand δ [Gitterabstand] gewählt.) Für die sogenannte „Wachstumsstelle“ (im folgenden als „W.t.“ Stelle bezeichnet) ist die Ablösearbeit $q_w = 0,8738$. Diese Stelle zeichnet sich dadurch aus, daß durch Anlagerung bzw. Ablösung an ihr der ganze Kristall mit energetisch gleichbleibenden Schritten aufgebaut oder abgebaut werden kann („wiederholbarer Schritt“). Für alle übrigen Stellen unterscheiden sich die Abtrennungsenergien von den Anlagerungsenergien. Besonders wichtig ist die Ablöseenergie (q_{in}) eines Ions aus dem Innern einer glatten Ober-

¹⁾ M. VOLMER, loc. cit., S. 38ff. ²⁾ W. KOSSEL, Die molekularen Vorgänge beim Kristallwachstum, Leipziger Vorträge 1928. ³⁾ J. H. STRANSKI, Z. physik. Chem. (A) 136 (1928) 259; (B) 11 (1931) 342; (B) 17 (1932) 127 und weitere.
⁴⁾ Nach W. KOSSEL, loc. cit.

flächennetzebene und die entsprechende Anlagerungsenergie an einer solchen (siehe Abb. 2). Es ist: $\varphi_{in}=1.6814$ und $\varphi_{ad}=0.0662$. Alle Werte für die Ablösungsarbeiten von einem Kristall, wie ihn Abb. 1 zeigt, liegen zwischen φ_{in} und φ_{re} . Ebenso liegen alle Werte für die Anlagerungsenergien zwischen φ_{ad} und φ_{re} .

Für den Abbau ist also W die Stelle mit geringster Ablösungsenergie, für den Aufbau diejenige mit größter Anlagerungsenergie (daher Bildung glatter Netzebenen bevorzugt).

Der Dampf eines $NaCl$ -Kristalls besteht aus Molekeln. Dies läßt sich nach STRANSKI (loc. cit.) darauf zurückführen, daß die Abtrennung eines Ionenpaares (im Vergleich mit einem Einzelion bzw. mehrionigen Komplex) ein Minimum an Arbeit erfordert. Im übrigen ergibt sich dieselbe Reihenfolge der Anlagerungs- bzw. Ablösungsenergien wie bei den Einzelionen.

Als wesentliches Ergebnis dieser energetischen Betrachtungen folgt, daß die Ablöseenergie nur an den W.t.-Stellen gleich der atomaren Verdampfungswärme gesetzt werden kann, daß aber an allen übrigen Stellen des Kristalls die Ablösarbeiten größer sind. Ähnliche Ergebnisse zeigen Berechnungen für homöopolare Kristalle.

Da sich für eine reale Kristalloberfläche die jeweilige Zahl der verschiedenen Oberflächenplätze nie angeben läßt, ist eine Berechnung der Verdampfungsgeschwindigkeit unmöglich. VOLMER¹⁾ rechnet daher nur das Verhältnis der Verdampfungsgeschwindigkeiten aus, die auftreten würden, wenn die Oberfläche jeweils vollständig mit gleichartig gebundenen Teilchen besetzt wäre. Es ergibt sich überschlagsmäßig (für einen homöopolaren einatomigen Kristall):

$$\frac{W_{in}}{W_{re}} = 10^{-6}.$$

(W_{re} Verdampfungsgeschwindigkeit, wenn die Oberfläche aus lauter W.t.-Stellen bestehen würde; entsprechend W_{in} , wenn die Oberfläche aus lauter glatten Netzebenen bestehen würde). Nach dieser Überschlagsrechnung müßte bei einem Realkristall (der im wesentlichen von intakten Netzebenen begrenzt ist) die Verdampfungsgeschwindigkeit etwa 10^6 mal kleiner sein als bei einem Kristall, dessen Oberfläche aus lauter W.t.-Stellen besteht. Mit letzterer Annahme aber rechnen die vom STERNschen Modell abgeleiteten Formeln für die Verdampfungsgeschwindigkeit.

¹⁾ M. VOLMER, loc. cit., S. 46.

Bei der Kondensation müßten sich ähnliche Verhältnisse zeigen. Der größte Teil der auftreffenden Teilchen wird an den glatten Netzebenen mit der geringen Energie φ_{ad} gebunden, also nach viel kürzerer Verweilzeit an der Oberfläche in den Gasraum zurückkehren als ein „normal“, d. h. mit der Energie φ_{ic} oder gar in einer glatten Netzebene mit der Energie φ_{in} gebundenes Teilchen. Es müßte also sehr häufig eine „scheinbare Reflexion“ eintreten. Die experimentell gefundenen Abweichungen der Verdampfungsgeschwindigkeit von den Berechnungen nach der Kondensationsgleichung (Gleichung (1)) wie auch nach den Verdampfungsgleichungen bewegen sich jedoch nur innerhalb etwa einer Zehnerpotenz.

Eine Erklärung dieser Diskrepanz gelingt, wenn man berücksichtigt, daß die Verdampfung nicht nur auf dem direkten Wege des Überganges von den einzelnen Oberflächenplätzen in den Gasraum, sondern auch indirekt unter Zwischenschaltung einer mehr oder weniger langen Wanderung auf der Oberfläche erfolgen kann. Die „Oberflächenwanderung“ oder „Oberflächendiffusion“ wurde vielfach untersucht¹⁾. Ihre Rolle bei der Kondensation von Quecksilberdampf wurde von VOLMER und ESTERMANN²⁾ nachgewiesen. Demnach wird ein Teilchen, das aus dem Dampf auf eine glatte Netzebene auftrifft und mit der Energie φ_{ad} (siehe Abb. 2) gebunden wird, sehr wahrscheinlich mehrmals seinen Platz wechseln, d. h. auf der Oberfläche wandern, ehe es in den Gasraum zurückkehrt. Dabei besteht die Möglichkeit, daß es regulär, d. h. an einer W. t.-Stelle an den Kristall angebaut wird. Dasselbe gilt für die Verdampfung. Ein Teilchen wird bei der Ablösung von einer W. t.-Stelle zunächst einige Zeit als „freies Teilchen“ auf der Oberfläche wandern und dann erst in den Gasraum übergehen. Diese „indirekte Verdampfung“ ist viel wahrscheinlicher als der direkte Prozeß, weil der Übergang von der W. t.-Stelle in die Fläche eine viel geringere Aktivierungsenergie erfordert als der direkte Übergang in den Gasraum. Entsprechendes gilt für die Kondensation. Da der Übergang von einem Oberflächenplatz zum anderen eine viel geringere Aktivierungsenergie erfordert als der Übergang in den Gasraum, so tritt vor der Wiederverdampfung ein häufiger Platzwechsel ein. VOLMER errechnet überschlagsmäßig für normale experimentelle Bedingungen am homöopolaren einatomigen Gitter eine mittlere Platzwechselzahl von 10^4 . Daß auch bei Ionenkristallen eine

¹⁾ M. VOLMER, loc. cit., S. 52ff.
Z. Physik 7 (1921) 13.

²⁾ M. VOLMER und J. ESTERMANN,

solche Oberflächenwanderung möglich ist, wurde experimentell von K. NEUMANN¹⁾ am Steinsalz gezeigt.

Der Mechanismus der Wanderung der NaCl -Moleküle auf der Würfelfläche des Kristalls kann damit erklärt werden²⁾, daß eines der beiden Ionen einen Halbkreis aus der Fläche heraus um das andere beschreibt. Zu diesem Vorgang ist eine sehr geringe Aktivierungsenergie erforderlich.

Das Ammoniumchlorid.

a) Dampfdruck und Dampfdichte von Ammoniumchlorid.

Die Dampfdichte von Ammoniumchlorid war ungefähr 90 Jahre lang (bis zum Jahre 1929) der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen und heftiger Diskussionen. Das endgültige Ergebnis sei vorweggenommen. RODEBUSH und MICHAŁEK³⁾ sowie BRAUNE und KNOKE⁴⁾ stellten mit verschiedenen Methoden fest, daß das Ammoniumchlorid in der Gasphase völlig zu NH_3 und HCl dissoziiert ist. RODEBUSH und MICHAŁEK (loc. cit.) zeigten, daß alle früher durchgeführten Untersuchungen, die keine vollständige Dissoziation ergaben, ungeeignete Verfahren zur Grundlage hatten. Als ungeeignet erwiesen sich alle diejenigen Methoden, bei denen ein gewisser Mindestbetrag der Verdampfungsgeschwindigkeit die Voraussetzung für ein richtiges Ergebnis ist⁵⁾.

Schon rein qualitativ zeigte sich nämlich, daß die Verdampfungsgeschwindigkeit von Salmiak, insbesondere von stark getrockneten Präparaten, im Vergleich zu Substanzen von ähnlichem Dampfdruck sehr gering ist⁶⁾.

Unbrauchbar ist z. B. die Methode der Dampfdichtebestimmung nach V. MEYER, die für sehr langsam verdampfende Substanzen bekanntlich zu hohe Molekulargewichte liefert. Als daher die alte DUMASSE und HOFFMANN-GAY-LUSSACsche Methode, nach der innerhalb der Fehlergrenzen vollständige Dissoziation gefunden worden war⁷⁾, zugunsten der angenehmeren Verdrängungsmethode

¹⁾ K. NEUMANN, Z. Elektrochem. 44 (1938) 474. ²⁾ M. VOLMER, loc. cit., S. 54. ³⁾ W. H. RODEBUSH und J. C. MICHAŁEK, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. 14 (1928) 131 bis 132. J. Amer. chem. Soc. 51 (1929) 748. ⁴⁾ BRAUNE und KNOKE, Z. physik. Chem. 135 (1928) 19. ⁵⁾ Zusammenfassung der Literatur bis zum Jahre 1898 siehe ABEGGS Handbuch der Anorganischen Chemie III, 3, S. 252 ff. ⁶⁾ W. H. RODEBUSH und J. C. MICHAŁEK, loc. cit. ⁷⁾ BINEAU, Ann. Chim. Physique III 68 (1863) 416. DEVILLE und TROOST, C. R. Acad. Sci. Paris 49 (1859) 239; 56 (1863) 891. RAMSAY und YOUNG, Z. physik. Chem. 1 (1887) 244

(V. MEYER) verlassen wurde, fand man plötzlich viel zu hohe Molekulargewichte¹⁾, was einer unvollständigen Dissoziation entsprechen würde.

Da man den Einfluß der Verdampfungsgeschwindigkeit zu dieser Zeit noch nicht für so entscheidend hielt, suchte man die widersprechenden Versuchsergebnisse auf andere Art zu erklären. BAKER²⁾ fand, daß intensiv getrockneter Salmiak nach dem V.-MEYER-Verfahren ungefähr die Dampfdichte von undissoziiertem Ammoniumchlorid ergab. Mit dem Dumas'schen Verfahren erhielt er eine halb so große Dampfdichte (vollständiger Dissoziation entsprechend). Dies führte er darauf zurück, daß es hierbei nicht möglich sei, die Feuchtigkeit vollkommen fernzuhalten. BAKER glaubte damit bewiesen zu haben, daß bei vollständigem Ausschluß von Wasser die NH_4Cl -Molekeln im Dampf nicht dissoziieren. Dazu kam noch die früher gemachte Erfahrung, daß trockenes Salzsäuregas und trockenes Ammoniakgas bei einer Temperatur von 350° (d. h. also über der Kondensationstemperatur des Salmiaks, die bei 335° liegt) sich nicht vereinigen³⁾. BAKER selbst fand in eigenen Versuchen, daß überhaupt bei jeder Temperatur, also auch weit unterhalb des Kondensationspunktes eine solche Vereinigung der stark getrockneten Gase ausbleibt. Alles dies sprach dafür, daß das homogene Gasgleichgewicht $NH_3 + HCl = NH_4Cl$ zu seiner Einstellung von beiden Seiten der katalytischen Wirkung des Wassers bedürfe.

ABEGG und JOHNSON⁴⁾ wiesen als erste darauf hin, daß nach diesem Ergebnis über trockenem Salmiak ein erheblich geringerer Dampfdruck als über feuchtem erwartet werden müßte. Die Theorie der heterogenen Gleichgewichte erfordert nämlich, daß der Partialdruck des im Gleichgewicht mit dem Kristall stehenden undissoziierten NH_4Cl immer derselbe sein muß, unabhängig vom Dissoziationsgrad. ABEGG und JOHNSON (loc. cit.) fanden nun, daß die Dampfdruckkurven von trockenem und feuchtem Salmiak identisch sind. Sie folgerten daraus, daß hier die Theorie der heterogenen Dissoziationsgleichgewichte nicht gelten kann. Diese Ansicht wurde insbesondere mit VAN LAAR in mehreren Veröffentlichungen⁵⁾ diskutiert. VAN LAAR vertrat den Standpunkt, daß beim trockenen Salmiak

1) PULLINGER und GARDNER, Chem. News, **63** (1891) 80 nach Abbege's Handbuch (loc. cit.). 2) BAKER, J. chem. Soc. London **65** (1894) 611. 3) K. THAN, Liebigs Ann. Chem. **131** (1864) 129. 4) ABEGG, Z. physik. Chem. **61** (1908) 455. ABEGG und JOHNSON, Z. physik. Chem. **61** (1908) 457. 5) VAN LAAR, Z. physik. Chem. **62** (1908) 194, 678. R. ABEGG, Z. physik. Chem. **62** (1908) 607, 623.

gar kein Gleichgewicht (zwischen fester und gasförmiger Phase) vorliege. SCHEFFER¹⁾ nahm im Anschluß an eine Arbeit mit SMITS²⁾ an, daß die thermodynamischen Potentiale von trockenem und feuchtem Ammoniumchlorid verschieden seien. Die Gleichheit der Dampfdrucke wäre demnach nur reiner Zufall. WEGSCHEIDER³⁾ versuchte die Verschiedenheit der thermodynamischen Potentiale durch das Vorhandensein einer Polymorphie zu erklären. Der trockene Salmiak sollte eine allotrope instabile Modifikation des gewöhnlichen (feuchten) Salmiak sein. Dieser sollte durch monotrope Umwandlung aus der instabilen Form entstehen. (Nicht ausreichend für diese Erklärung wäre die bekannte Dimorphie des Salmiaks mit dem Umwandlungspunkt bei 184,5°.) Diese Auffassung wurde im wesentlichen auch von SMITS⁴⁾ vertreten (wenn auch etwas variiert im Sinne seiner bekannten Allotropietheorie: Existenz verschiedener Molekültypen: aktives NH_4Cl , das — im Gegensatz zum inaktiven — im Gasraum dissoziiert; lange Trocknung bewirkt innere Umwandlung).

Diese ganze Diskussion beendeten die eingangs erwähnten Arbeiten von RODEBUSH und MICHALEK (loc. cit.) sowie BRAUNE und KNOKE (loc. cit.). Ihre Versuche ergaben vollständige Dissoziation des Dampfes zu NH_3 und HCl , unabhängig vom Trocknungsgrad des benutzten Präparates.

RODEBUSH und MICHALEK (loc. cit.) bestimmten zunächst den Dampfdruck von trockenem und feuchtem NH_4Cl nach einer statischen Methode (Glasdiaphragmamanometer nach DANIELS) und erhielten wie ABEGG und JOHNSON (loc. cit.) identische Dampfdruckkurven. Ferner bestimmten sie die Dampfdichte nach zwei Methoden: 1. Nach der Ausströmungsmethode von KNUDSEN⁵⁾; hierbei stellten sie qualitativ fest, daß das trockene Präparat viel langsamer als das feuchte verdampft. 2. Nach der rein statischen Methode von STOCK⁶⁾ mittels eingebauter Schwebewaage.

Die erstere Methode ergab keine einheitlichen Resultate. Die Verfasser konnten zeigen, daß dies auf der Verschiedenheit der Verdampfungsgeschwindigkeit der trockenen und feuchten Substanz beruhte. Diese Unterschiede machten sich nur deshalb geltend, weil

1) F. E. C. SCHEFFER, Z. physik. Chem. **72** (1910) 451. 2) A. SMITS und F. E. C. SCHEFFER, Z. physik. Chem. **65** (1909) 70. 3) R. WEGSCHEIDER, Z. physik. Chem. **75** (1911) 369. Z. anorg. allg. Chem. **103** (1918) 207. 4) A. SMITS, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **42** (1923) 826; **46** (1927) 445. 5) M. KNUDSEN, Ann. Physik **29** (1909) 179. 6) A. STOCK und W. SIECKE, Ber. dtsch. chem. Ges. **57** (1924) 567.

der Absolutbetrag der Verdampfungsgeschwindigkeit zur vollständigen Einstellung des Dampfdruckgleichgewichtes nicht genügte. So schien der langsamer verdampfende trockene Salmiak eine größere Dampfdichte zu haben (unvollständiger Dissoziation entsprechend) als das feuchte Präparat. Die statische Methode (nach Stock) aber ergab sowohl für feuchten als auch für „ganz stark getrockneten“ Salmiak völlige Dissoziation im Dampf. BRAUNE und KNOKE (loc. cit.) bestätigten diesen Befund für „gewöhnlichen“ Salmiak, d. h. für ein normal, jedoch nicht besonders intensiv getrocknetes Präparat.

Der langjährige Streit um das Ammoniumchlorid-Problem beruhte also auf der falschen Voraussetzung, daß der Dampf von getrocknetem Ammoniumchlorid nicht dissoziiert sei. Das Versagen einzelner Dampfdichtebestimmungs-Methoden konnte auf die Langsamkeit der Sublimation des Ammoniumchlorids zurückgeführt werden.

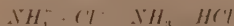
Als Ergebnis kann man zusammenfassen:

Mit der größten heute möglichen Genauigkeit der Dampfdichtebestimmungs-Methoden ergibt sich vollständige Dissoziation der NH_4Cl -Moleküle im Gasraum zu NH_3 und HCl .

Im Einklang damit steht die neuerdings¹⁾ wieder bestätigte Erfahrung BAKERS (loc. cit.), daß trockenes Ammoniakgas und trockenes Salzsäuregas auch unterhalb der Sublimationstemperatur von NH_4Cl nicht miteinander reagieren. Da NH_4Cl -Moleküle im Gasraum praktisch nicht vorhanden sind, ist eine selbständige Bildung von Kristallkeimen aus dem Dampf äußerst unwahrscheinlich. Erst das Vorhandensein von Fremdkeimen ermöglicht die Kondensation (Nebelbildung). Mit BODENSTEIN²⁾ kann man annehmen, daß in einer feuchten Atmosphäre kleine Wassertropfchen als solche Keime wirken. Bei der intensiven Trocknung der Gase werden aber wahrscheinlich außer diesen auch alle übrigen Keime beseitigt.

b) Dampfdruckgleichgewicht, Kondensation und Verdampfung bei Ammoniumchloridkristallen.

Da der Dampf von Ammoniumchlorid vollständig in Ammoniak und Chlorwasserstoff dissoziiert ist, der Kristall jedoch aus NH_4^+ - und Cl^- -Ionen aufgebaut ist, muß man annehmen, daß an der Trennungsfläche Kristall-Gas die Reaktion

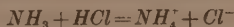


¹⁾ H. TRAMM, Z. physik. Chem. (A) 105 (1923) 356.

²⁾ M. BODENSTEIN,

Z. physik. Chem. (B) 20 (1933) 454.

stattfindet. Da außerdem die Verdampfung zu einem Gleichgewicht führt, muß an der Grenzfläche auch die rückläufige Reaktion



in merklichem Umfange eintreten. KLEBER¹⁾ hat gezeigt, daß sich die molekularkinetischen Vorstellungen von KOSSEL und STRANSKI (loc. cit.) sehr wohl damit in Einklang bringen lassen. Da das Ammoniumchlorid im *CsCl*-Typ kristallisiert, muß man die (100)-Flächen des *NaCl*-Gitters mit den (110)-Flächen des Ammoniumchloridgitters vergleichen. In diesem Falle sind in Richtung der Würfeldiagonale des Elementarkörpers [111] die Ionenpaare NH_4^+ , Cl^- so angeordnet wie die entsprechenden Ionenpaare Na^+ , Cl^- in Richtung der Würfelkante beim Steinsalzgitter. Dem Würfel entspricht jetzt ein „kubisches Rhomboeder“, das von sechs (110)-Flächen begrenzt ist. Nur diese Flächen sind im Gleichgewicht — entsprechend den (100)-Flächen beim Steinsalz — wirklich stabil. Alle übrigen Flächen, die zunächst beim Wachstum (z. B. in übersättigtem Dampf) entstehen, sind instabil und nur als makroskopische Gebilde denkbar, die aus einer großen Zahl (110)-Flächen bestehen. Nur die Zone [111] (deren Flächen die Ionenketten mit kürzestem Abstand zwischen Kation und Anion enthalten) ist überhaupt als Wachstumszone denkbar. Ihre kristallographische Bedeutung beim natürlichen Salmiak spricht für die Richtigkeit der molekularkinetischen Theorie.

Eine Schwierigkeit bietet die Deutung der am natürlichen Salmiak vorkommenden (100)-Flächen, die den Oktaederflächen am Steinsalzgitter entsprechen und wie diese mit gleichartigen Ionen besetzt sind. KLEBER macht für ihr Zustandekommen die starken VAN DER WAALSSchen Adsorptionskräfte verantwortlich, die von solchen homöopolaren Flächen auf die Ammoniak- und Chlorwasserstoffmoleküle des Dampfes wirken. Eine Existenz dieser Flächen ist also bei starker Übersättigung des Dampfes (die Bildung des natürlichen Salmiak erfolgte durch Sublimation) vielleicht möglich. Einzelheiten des Wachstumsprozesses sind jedoch schwer abzusehen. Es ist wohl anzunehmen, daß auch diese Flächen im Gleichgewicht der stabilen Form zustreben, d. h. aus vielen Mikro-(110)-Flächen zusammengesetzt sind.

Für die Verdampfung ergibt sich in Verbindung mit den VOLMERschen Anschauungen (indirekte Verdampfung durch Oberflächen-

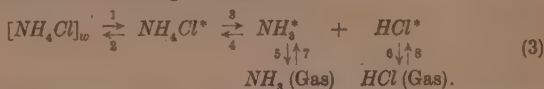
¹⁾ W. KLEBER, Zbl. Mineral., Geol., Paläont. (A) 12 (1938) 353.

wanderung) somit folgendes Bild: Die Ablösung eines Ionenpaares (die, wie oben erwähnt, viel wahrscheinlicher ist und daher häufiger erfolgt als die Ablösung eines Einzelions oder eines drei- und mehr-ionigen Komplexes) erfolgt am häufigsten von den W.t.-Stellen, der den Kristall im wesentlichen begrenzenden (110)-Flächen. Nach einiger Zeit der Wanderung auf der Oberfläche dissoziiert das Ionenpaar und bildet je ein Ammoniak- und Chlorwasserstoffmolekül, die nun getrennt auf der Oberfläche wandern und schließlich in den Gasraum übergehen.

Das umgekehrte Bild ergibt sich für die Kondensation. Im Gleichgewicht werden sich daher sowohl NH_4Cl -Ionenpaare als auch NH_3 - und HCl -Moleküle „frei“ auf der Oberfläche befinden.

c) Die Verdampfungsgeschwindigkeit von Ammoniumchloridkristallen.

Der Elementarmechanismus der Verdampfung ist, wie sich aus den obigen Betrachtungen ergibt, aus mehreren Stufen zusammengesetzt. Da der Gesamtvorgang reversibel ist und daher zu einem Gleichgewicht — dem Dampfdruckgleichgewicht — führt, müssen auch die Einzelvorgänge reversibel sein. Die Verdampfung läßt sich also schematisch etwa wie folgt darstellen:



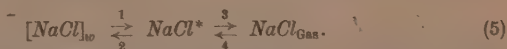
(Durch eckige Klammer soll die Zugehörigkeit zum Kristallgitter angezeigt sein, während der Index w den Gitterpunkt als W.t.-Stelle kennzeichnet; alle „freien“ Oberflächenteilchen sind durch * gekennzeichnet). Die erste Stufe wird durch den Übergang eines Ionenpaares von einer W.t.-Stelle in die Oberfläche gebildet. Im Verhältnis dazu wird eine Ablösung an anderen Gitterstellen (nach KOSSEL-STRAUSKI-VOLMER) äußerst selten vorkommen und deshalb zu vernachlässigen sein.

Die Geschwindigkeit der „Reaktion“ 1 ist gegeben zu:

$$w_1 = k_1 \cdot \sigma_{[NH_4Cl]_w} \quad (4)$$

wobei $\sigma_{[NH_4Cl]_w}$ die Oberflächenkonzentration an W.t.-Stellen und k_1 die Geschwindigkeitskonstante bedeuten. $\sigma_{[NH_4Cl]_w}$ ist praktisch konstant und von der Temperatur in nicht zu weitem Bereich unabhängig, da jedes abgelöste Ionenpaar mit vernachlässigbaren Ausnahmen wiederum eine W.t.-Stelle hinterläßt. (Auch bei verschiedenen Realkristallen gleicher Herkunft wird die Zahl der W.t.-Stellen pro Flächeneinheit praktisch konstant sein.)

Eine Möglichkeit, etwas über die Größe der Geschwindigkeit der Einzelvorgänge auszusagen, gibt der Vergleich mit der Verdampfung der Alkalichloride. Diese läßt sich z. B. für NaCl durch folgendes Schema darstellen:



Die erste Stufe ist dieselbe wie beim Ammoniumchlorid. Daran schließt sich jedoch sofort die Verdampfung der Ionenpaare nach entsprechender Oberflächenwanderung an. Allgemein läßt sich der Gesamtvorgang mit einer Reaktionsfolge zweier reversibler Reaktionen im homogenen Medium von der Form:



vergleichen. Bezeichnet man die Konzentrationen der „Reaktions-teilnehmer“ mit $[A]$, $[B]$ und $[C]$, so entsprechen — im Falle der Verdampfung von NaCl — $[A]$ und $[B]$ den Oberflächendichten der W.t.-Stellen bzw. der „freien“ NaCl -Moleküle und $[C]$ dem NaCl -Druck im Gasraum. (Letzteren kann man sich durch die Oberflächendichte eines reversibel aus den „freien“ NaCl -Molekülen entstehenden Stoffes ersetzt denken, so daß die Gesamtreaktion als Reaktion im homogenen System behandelt werden kann.) $[A]$ kann, wie oben erwähnt, konstant und temperaturunabhängig angenommen werden. Ferner ist die Geschwindigkeit der Reaktion 2 nicht nur proportional $[B]$, sondern außerdem auch $[A]$, da die Rückbildung eines „freien“ Oberflächenmoleküls zu einer W.t.-Stelle nur beim „Zusammenstoß“ mit einer W.t.-Stelle selbst erfolgen kann. Bezeichnet man die Geschwindigkeitskonstanten der Einzelreaktionen mit k_1 , k_2 , k_3 und k_4 , so gilt für das Gleichgewicht:

$$k_1 [A] = k_2 [B] [A] \quad (7)$$

$$\text{und} \quad k_3 [B] = k_4 [C]. \quad (8)$$

(Daraus folgt z. B.: $[C] = \frac{k_1 k_2}{k_3 k_4}$, d. h. der Dampfdruck ergibt sich, wie zu erwarten, als unabhängig von $[A]$, der Oberflächendichte der W.t.-Stellen).

Die Konstanz von $[A]$ bewirkt, daß bei Verdampfung ins Vakuum sich bald ein stationärer Zustand mit ebenfalls konstanter Konzentration $[B]' < [B]$ einstellt, für den gilt:

$$k_3 [B]' = k_1 [A] - k_2 [B]' [A]. \quad (9)$$

Die Konzentration der freien Oberflächenmoleküle ergibt sich demnach für die beiden Fälle zu:

$$[B] = \frac{k_1}{k_2}, \quad (10)$$

$$[B]' = \frac{k_1[A]}{k_3A + k_2}. \quad (11)$$

Sie ist nur im Gleichgewicht unabhängig von der Oberflächendichte der W.t.-Stellen. Die entsprechenden Verdampfungsgeschwindigkeiten folgen aus diesen Gleichungen zu

(im Gleichgewicht)

$$w_3 = k_3[B] = \frac{k_1 k_3}{k_2}, \quad (12)$$

(im Vakuum)

$$w'_3 = k_3[B]' = \frac{k_1 k_3[A]}{k_3[A] + k_2} = \frac{k_1[A]}{1 + k_2[A]/k_3}. \quad (13)$$

Auch wenn man die Möglichkeit einer direkten Reflexion aus dem Dampf auftretender Moleküle ausschließt, ist demnach die Geschwindigkeit der Verdampfung ins Vakuum (w'_3) immer kleiner als die absolute Verdampfungsgeschwindigkeit (w_3) bei währendem Gleichgewicht.

Der „Kondensationskoeffizient“ ergibt sich zu:

$$\alpha = \frac{w'_3}{w_3} = \frac{[B]'}{[B]} = \frac{1}{1 + k_2/k_3[A]}. \quad (13a)$$

Das Verhältnis $k_3/k_2[A]$ kann anschaulich durch das Verhältnis der „Verdampfungswahrscheinlichkeit“ W_V zur „Einbauwahrscheinlichkeit“ W_E ersetzt werden:

$$\frac{k_3}{k_2[A]} = \frac{W_V}{W_E}. \quad (13b)$$

(W_V = Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein „freies“ Oberflächenteilchen in der Zeiteinheit verdampft, W_E = entsprechende Wahrscheinlichkeit dafür, daß es in das Kristallgitter — an einer W.t.-Stelle — eingebaut wird.)

In der Tabelle 1 sind für einige Werte von W_V/W_E die zugehörigen α -Werte (nach Gleichung (13a)) angegeben.

Tabelle 1.

W_V/W_E	α	
1/∞	1'000	
1/1000	0'999	
1/100	0'990	
1/10	0'910	} „rein“ verdampfende feste Körper
1	0'500	
10	0'091	
100	0'009	
1000	0'001	→ Ammoniumchlorid
∞	0'000	

Bei „rein“ verdampfenden festen Körpern werden im allgemeinen α -Werte zwischen 0.1 und 0.9 gefunden. Für den einzigen untersuchten Ionenkristall ($KReO_4$) fanden z. B. NEUMANN und COSTEANU¹⁾ $\alpha = 0.8$. Verdampfungswahrscheinlichkeit und Einbauwahrscheinlichkeit sind also im Mittel ungefähr gleich groß.

Eine auffallende Ausnahme bildet das Ammoniumchlorid. Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, betragen die α -Werte im untersuchten Temperaturbereich größenordnungsmäßig 10^{-3} . (Dabei ist zu berücksichtigen, daß die α -Werte der „rein“ verdampfenden festen Körper meist in der Nähe des Schmelzpunktes gemessen wurden; die Extrapolation auf den Schmelzpunkt von NH_4Cl ($520^\circ C$)²⁾ würde $\alpha = 10^{-5}$ ergeben.)

Die Verdampfungswahrscheinlichkeit der „freien“ Oberflächen-
teilchen ist also — im Bereich meßbarer Verdampfungsgeschwindigkeit — rund 1000 mal größer als die Einbauwahrscheinlichkeit. Ferner folgt aus Gleichung (13a), daß die Oberflächenkonzentration der „freien“ Teilchen im Dampfdruckgleichgewicht rund 1000 mal größer ist als im Vakuum.

Es muß also die Verdampfung gegenüber der Rückkehr zum Kristallgitter erheblich begünstigt sein. Dies läßt sich leicht erklären, wenn man annimmt, daß die „freien“, verdampfenden Oberflächen-
teilchen nicht NH_4Cl -Ionenpaare sind, sondern NH_3 - und HCl -Moleküle, deren Rückkehr zum Kristallgitter durch die notwendige Zwischenreaktion $NH_3 + HCl^* = NH_4Cl^*$ gehemmt wird und deren Verdampfung durch die verhältnismäßig lockere Bindung auf der heteropolaren Oberfläche begünstigt wird.

Hierdurch wird also die zur Erklärung des Zustandekommens des Dampfdruckgleichgewichtes notwendige Annahme, daß die Dissoziation der Ammoniumchlorid-Ionenpaare auf der Oberfläche stattfindet, bestätigt.

Auch der Vergleich mit den übrigen Alkalichloriden zeigt, daß die Verdampfung von NH_4Cl -Ionenpaaren (bei fehlender Dissoziation) im normalen Bereich (d. h. bis etwa zur Sublimationstemperatur) so geringfügig wäre, daß ihre Geschwindigkeit kaum meßbar sein würde.

In der Tabelle 2 sind die Dampfdrucke der Alkalichloride am Schmelzpunkt angegeben, wie sie sich durch Extrapolation aus

1) K. NEUMANN und VIRGIL COSTEANU, Z. physik. Chem. (A) 185 (1939) 65.

2) H. RASSOW, Z. anorg. allg. Chem. 114 (1920) 129.

Tabelle 2.

	Empirische Dampfdruckformel	Schmelzpunkt		log p (Atm.) für den Schmelzpunkt
		°C	°K	
$LiCl$. . .	$\log p = -\frac{37\,200}{4\cdot57\,T} + 4\cdot923$	606	879	-4·34
$NaCl$. . .	$\log p = -\frac{44\,340}{4\cdot57\,T} + 5\cdot6672$	800	1073	-3·37
KCl	$\log p = -\frac{40\,500}{4\cdot57\,T} + 5\cdot2493$	768	1041	-3·25
$RbCl$. . .	$\log p = -\frac{37\,800}{4\cdot57\,T} + 4\cdot998$	712	985	-3·40
$CsCl$. . .	$\log p = -\frac{37\,400}{4\cdot57\,T} + 3\cdot1900$	645	918	-3·72

empirischen Dampfdruckformeln nach v. WARTENBERG und Mitarbeitern¹⁾ ergeben. Danach wäre (bei Annahme ähnlicher Dampfdrucke am Schmelzpunkt) auch beim Schmelzpunkt des Ammoniumchlorids ein hypothetischer Dampfdruck an NH_4Cl -Molekülen p_{NH_4Cl} von etwa 10^{-4} Atm. oder 10^{-1} bis 10^{-2} mm zu erwarten. Tatsächlich ergibt sich durch Extrapolation aus den gemessenen Dampfdrücken für die Schmelztemperatur des Ammoniumchlorids ($520^\circ C$) ein Dampfdruck $p_{NH_3 + HCl}$ von 10^{+4} bis 10^{+5} mm ($\log p_{\text{mm}} = 4\cdot4$). Das Verhältnis des hypothetischen zum wahren Dampfdruck am Schmelzpunkt wird daher:

$$\frac{p_{NH_4Cl}}{p_{NH_3 + HCl}} \approx 10^{-6}. \quad (14)$$

Für den Temperaturbereich, in dem die Geschwindigkeit der wirklichen Verdampfung (zu NH_3 und HCl) gut meßbar ist (100° bis $300^\circ C$) ergibt sich so:

$$p_{NH_4Cl} = 10^{-7} \text{ bis } 10^{-4} \text{ mm.}$$

Dampfdruck und Verdampfungsgeschwindigkeit, bezogen auf NH_4Cl -Ionenpaare, wären daher kaum meßbar. Die Verdampfungswahrscheinlichkeit der NH_4Cl -Ionenpaare auf der Oberfläche wird also bei weitem durch die Wahrscheinlichkeit ihrer Dissoziation zu NH_3 und HCl übertroffen.

Den Einfluß der Teilgeschwindigkeiten auf die resultierende Verdampfungsgeschwindigkeit im Dampfdruckgleichgewicht und im Vakuum zeigt folgende Überlegung:

¹⁾ H. v. WARTENBERG und PH. ALBRECHT, Z. Elektrochem. 27 (1921) 162.
H. v. WARTENBERG und H. SCHULZ, Z. Elektrochem. 27 (1921) 568.

Schreibt man als vereinfachtes Schema der Verdampfung von Ammoniumchlorid entsprechend dem Schema für NaCl :



(Dissoziation: $B \xrightleftharpoons{2} C$, Verdampfung $C \xrightleftharpoons{5} D$), so muß für das Gleichgewicht gelten:

$$k_1[A] = k_2[B][A]. \quad (16)$$

$$k_3[B] = k_4[C]. \quad (17)$$

$$k_5[C] = k_6[D]. \quad (18)$$

Die absolute Verdampfungsgeschwindigkeit im währenden Gleichgewicht ist demnach:

$$w_s = k_5[C] = \frac{k_1 k_3 k_5}{k_2 k_4}. \quad (19)$$

Das Temperaturinkrement dieser Verdampfungsgeschwindigkeit¹⁾ ergibt sich aus:

$$\frac{d \ln w_s}{dT} = \frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} + \frac{d \ln k_3}{dT} - \frac{d \ln k_4}{dT} + \frac{d \ln k_5}{dT}. \quad (20)$$

$$\ln w_s = -\frac{(A_1 - A_2)}{RT} - \frac{(A_3 - A_4)}{RT} - \frac{A_5}{RT} + \text{const} \quad (21)$$

$$= -\frac{Q_W}{RT} - \frac{Q_D}{RT} - \frac{Q_A}{RT} + \text{const}$$

$$= -\frac{\Lambda}{RT} + \text{const.}$$

(Die Aktivierungswärmen sind mit A_1 usw. bezeichnet, die Wärmetönung des Überganges von den W.t.-Stellen auf die Oberfläche mit Q_W , die Dissoziationswärme mit Q_D , die Adsorptionswärme mit Q_A und die Verdampfungswärme mit Λ .)

Bei Verdampfung ins Vakuum werden die stationären Oberflächenkonzentrationen $[B]'$ und $[C]'$ erreicht. Sie lassen sich aus den beiden Gleichungen:

$$k_5[C]' = k_3[B]' - k_4[C]' \quad (22)$$

$$k_1[A] + k_3[C]' = k_3[B]' + k_2[B]'[A] \quad (23)$$

errechnen.

So ist:

$$[C]' = \frac{k_1 k_3 [A]}{k_2 [A](k_5 + k_4) + k_3 k_5} \quad (24)$$

und die Verdampfungsgeschwindigkeit:

$$w'_s = K_s [C]' = \frac{k_1 k_3 k_5 [A]}{k_2 [A](k_5 + k_4) + k_3 k_5}. \quad (25)$$

¹⁾ Zur Temperaturabhängigkeit heterogener Reaktionen vgl. K. FISCHBECK und K. SCHMIDT, Z. Elektrochem. 38 (1932) 199.

Ferner

$$\alpha = \frac{w'_5}{w_5} = \frac{k_2 k_4 [A]}{k_2 [A] (k_5 + k_4) + k_3 k_5} \quad (26)$$

Aus Gleichung (25) bzw. (26) folgt durch Umformung:

$$w'_5 = \frac{k_1 [A]}{1 + k_2 [A] / k_3 (1 + k_4 / k_5)} \quad (25a)$$

$$\alpha = \frac{1}{1 + k_5 / k_4 (1 + k_2 / k_3 [A])} \quad (26a)$$

Dabei kann, was anschaulicher ist, gesetzt werden:

$$\begin{aligned} k_2 [A] / k_3 &= W_E / W_D \\ k_4 / k_5 &= W_A / W_V \end{aligned}$$

(W_V = Verdampfungswahrscheinlichkeit: Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein „freies“ Oberflächenteilchen C — entsprechend einem NH_3 - bzw. HCl -Molekül — in der Zeiteinheit verdampft; W_A = „Assoziations“wahrscheinlichkeit: Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein solches Teilchen C in der Zeiteinheit unter Bildung eines „freien“ Oberflächenteilchens B reagiert — entsprechend der „Assoziation“ von NH_3 und HCl zu NH_4Cl -Ionenpaaren auf der Oberfläche.

W_D = „Dissoziations“wahrscheinlichkeit: entsprechende Wahrscheinlichkeit für die Umwandlung eines Teilchens B in ein Teilchen C — Dissoziation von NH_4Cl zu NH_3 und HCl . W_E = Einbauwahrscheinlichkeit: entsprechende Wahrscheinlichkeit für den Einbau eines Teilchens B in das Kristallgitter (an einer W.t.-Stelle) — Einbau eines NH_4Cl -Ionenpaares.)

α kann nur im Grenzfall ($k_5 = 0$) = 1 werden; dann ergibt sich als Temperaturinkrement der Verdampfungsgeschwindigkeit die Verdampfungswärme. Je mehr aber α vom Wert 1 abweicht und die Verdampfungsgeschwindigkeit sich demnach dem Grenzwert

$$w'_5 = k_1 [A] \quad (\text{für } k_5 = 0)$$

d. h. der Ablöseggeschwindigkeit von den W.t.-Stellen nähert, um so mehr muß sich auch als Temperaturinkrement die Aktivierungswärme A_1 der Ablösung von den W.t.-Stellen ergeben:

$$\ln w'_5 = -\frac{A_1}{RT} + \text{const} \quad (27)$$

d) Die Messung der Verdampfungsgeschwindigkeit von Ammoniumchlorid.

Versuchsanordnung.

Abb. 3 zeigt den wesentlichsten Teil der Versuchsanordnung. Die zu verdampfende Substanz (Ammoniumchlorid pro Analyse Merck) wurde zu einer Tablette von einem Durchmesser von 1.21 cm und

einer mittleren Dicke von 0.3 cm gepreßt. Beim Pressen wurde der stärkste mögliche Druck angewandt, so daß die Tablette ein glasig durchscheinendes Aussehen bekam. Dadurch wurde eine glatte Oberfläche erzielt und ein Auseinanderfallen der Tablette während des Versuches verhindert.

Die Tablette wurde mit einem 0.5-mm-Stahlbohrer in der Mitte durchbohrt und zu Beginn des Versuches am Thermoelement Th (Nickel-Chromnickel) aufgehängt. Die beiden Thermoelementdrähte wurden zu diesem Zweck durch das Bohrloch gezogen und dann erst zusammengelötet. Die Lötstelle wurde so groß gemacht, daß sie eben an der unteren Tablettenseite aufsaß und einen guten Kontakt mit der Oberfläche hatte. Die Verdampfung wurde in einem Siedethermostaten durchgeführt. Mittels verschiedener Heizflüssigkeiten wurde jeweils die gewünschte Temperatur erzeugt. In den Verdampfungsraum ragte von oben ein Glasrohr K (Durchmesser 1.2 cm), das etwa 7 cm über dem Boden endigte und an seinem unteren Ende durch einen ebenen Boden abgeschlossen war. Dadurch wurde verhindert, daß Fettdämpfe von den Schlfen zur Tablettenoberfläche gelangen konnten. Der untere Teil des Glasrohres diente gleichzeitig als Kondensationsfläche. Zu Beginn eines Versuches wurde dieses Glasrohr mit flüssiger Luft bis zu einer Höhe von etwa 17 cm gefüllt. Diese Höhe wurde während des Versuches durch Nachfüllen aufrecht erhalten. An der Wand des Glasrohres K waren einander gegenüber zwei Kapillaren befestigt, in denen die Drähte des Thermoelementes geführt waren. Der Siedethermostat war mit dem wassergekühlten Schliff S_1 an die Apparatur angeschlossen. Die Glasröhre K wurde mittels des Schliffes S_2 befestigt. Oberhalb dieses Schliffes befanden sich Zuführungsröhrchen für das Thermoelement, in das die beiden Drähte vakuumdicht mit Siegelack eingeschmolzen waren. Die Tablette hing etwa 5 cm unter dem Boden des Kondensationsrohres K . Die Kapillaren für das Thermoelement ragten so weit über diesen Boden hinaus, daß die Drähte angespannt waren und so einander

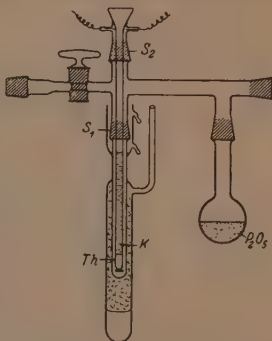


Abb. 3. Versuchsanordnung.

vor der Lötstelle nicht berühren konnten und außerdem einen guten Kontakt der Lötstelle mit der Tablettenoberfläche sicherten.

Evakuiert wurde mit einer zweistufigen rotierenden Ölpumpe (Duplexpumpe nach GAEDE; Firma E. Leybold's Nachf. Köln), die ein Endvakuum von 10^{-5} mm gewährleistete. Zwischen Pumpe und Verdampfungsraum war zur Kondensation der Öldämpfe ein mit flüssiger Luft gekühltes U-Rohr geschaltet. Der Druck im Innern der Apparatur wurde mit dem GAEDESchen Molvakumeter (Leybold) gemessen. Im Gegensatz zum MACLEODschen Manometer werden alle Partialdrucke, also auch die der leicht kondensierbaren Dämpfe (z. B. Wasser), gemessen.

Vor Beginn der Versuche wurde die Apparatur, deren Glasteile mit Chromschwefelsäure gereinigt waren, mehrere Tage hintereinander ausgepumpt und im Vakuum sorgfältig ausgeheizt. Die Schliffe waren mit „Apiezon“ (Leybold) (Dampfdruck bei Zimmertemperatur: 10^{-7} bis 10^{-11} mm) gefettet.

Durchführung der Versuche.

Nach Anbringen der gewogenen Tablette am Thermoelement wurde so lange evakuiert, bis ein Druck von 10^{-4} bis 10^{-5} mm erreicht war und die Tablette einige Stunden im Vakuum bei Zimmertemperatur belassen. Darauf wurde die Heizflüssigkeit zum Sieden gebracht und mit der Ablesung der Temperatur begonnen. Nachdem genügend verdampft war (Zeitdauer von 20 Minuten bis zu mehreren Stunden), wurde die Heizung abgestellt und die Tablette nach Abkühlung auf etwa 50° (bei dieser Temperatur ist die Verdampfungsgeschwindigkeit unwesentlich) aus der Apparatur entfernt und gewogen. Gleichzeitig wurde das Kondensationsrohr K mit destilliertem Wasser abgespült und die Menge des gelosten Ammoniumchlorids durch Titration mit Silbernitrat ($1/10$ norm.) ermittelt. Der Gewichtsverlust der Tablette und die titrimetrisch bestimmte Menge des Verdampfens stimmten bei allen Versuchen (innerhalb der Fehlergrenze der Titration) überein.

Diese Versuchsanordnung ergab sich nach vielen Vorversuchen unter Berücksichtigung der Erfahrungen anderer Autoren. Besonders schwierig ist die Einhaltung bzw. Ermittlung folgender Punkte:

1. Reinheit der Oberfläche.
2. Größe der Oberfläche.
3. Temperatur der Oberfläche.

Bei der Verdampfung von festem Cadmium fand BENNEWITZ¹⁾ für α zunächst verhältnismäßig niedrige Werte ($1/10$ bis $1/100$). Er konnte dies auf eine Verunreinigung der Cd-Oberfläche zurückführen, die durch die Behandlung mit gefetteten Drehstählen verursacht worden war. Erst nachdem die Stähle von allem Fett befreit waren, ergaben sich α -Werte bis zu 0'65. Beim Pressen der Ammoniumchloridtabletten wurde daher besonders auf vollkommene Fettfreiheit derjenigen Teile der Presse (Stahl) geachtet, die mit dem Salz in Berührung kamen. Außerdem wurden die zuerst gepreßten Tabletten verworfen.

Die Größe der Oberfläche wurde durch Ausmessen bestimmt. Die Verdampfung wurde nur soweit durchgeführt, daß die Dimensionen der Tablette sich unwesentlich verringerten. Die dadurch eintretende Verkleinerung der Oberfläche wurde sicher durch die Vergrößerung der Flächen selbst während der Verdampfung wieder aufgehoben. Nach Ablauf eines Versuches fühlten sich die Tabletten wohl noch glatt an, doch hatten die Flächen ihren Glanz verloren und ließen mit bloßem Auge die Grenzen von Einzelkristalliten erkennen. Die geringe Vergrößerung der Oberfläche wurde bei den nachstehenden Versuchen vernachlässigt, um so mehr als es vor allem galt, einen oberen Grenzwert für die Verdampfungsgeschwindigkeit zu finden.

Die Temperatur der Oberfläche wurde, wie oben erwähnt, durch das Thermoelement, an dem die Tablette aufgehängt war, ermittelt. Die Lötstelle befand sich an der Unterseite der Tablette. Zunächst ist anzunehmen, daß nur die Temperatur dieser Fläche richtig wiedergegeben wird. Es läßt sich jedoch zeigen, daß auch die Temperatur der übrigen Flächen bei den gewählten Versuchsbedingungen nur unwesentlich davon abweicht.

Die direkte Messung zeigte, daß die Temperatur der oberen Fläche im Versuchsbereich weniger als 1° tiefer lag als die Temperatur der unteren Fläche. (Zu dieser Messung wurde die Lotstelle des Thermoelementes oberhalb der Bohrung der Tablette angebracht und mit Hilfe der überstehenden Enden der Thermoelementdrähte an die obere Fläche gepreßt.)

¹⁾ K. BENNEWITZ. Ann. Physik 59 (1919) 193.

Versuchsergebnisse.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3 und Abb. 4 zusammengestellt. Spalte 1 bis 3 der Tabelle zeigt die Temperatur der Hauptperiode. Anheizung und Abkühlung benötigten 1 bis 5 % der Gesamtzeit (bei höheren Temperaturen mehr wie bei tieferen Temperaturen, da die größere Verdampfungsgeschwindigkeit keine so lange Erhitzungsdauer ermöglichte). Der dadurch entstehende Fehler wurde so korrigiert, daß immer die Hälfte der Anheizungs- bzw. Abkühlungsperiode zur Verdampfungszeit gerechnet wurde.

Tabelle 3.

Temperatur			Dampfdruck		Verdampfungsgeschw. (mg/cm ² · min)			$\alpha = \frac{W'_1}{W_1}$	Vers. Nr.
°C	°K	$\frac{1000}{T}$	p mm Hg	log p	W_1 (ber.)	W'_1 (beob.)	log W'_1		
118	391	2'558	0'078	- 1'11	99'9	0'29	- 0'54	$\frac{1}{340}$	1
152	425	2'353	0'57	- 0'24	717	1'7	+ 0'23	$\frac{1}{420}$	2
173	446	2'242	1'78	+ 0'25	2150	3'6	+ 0'55	$\frac{1}{600}$	3
181	454	2'202	2'57	+ 0'41	3100	3'0	+ 0'48	$\frac{1}{1030}$	4
190	463	2'159	4'07	+ 0'61	4840	4'1	+ 0'61	$\frac{1}{1190}$	5
212	485	2'062	10'47	+ 1'02	12150	10	+ 1'00	$\frac{1}{1210}$	6
221	494	2'024	15'13	+ 1'18	17400	11	+ 1'04	$\frac{1}{2560}$	7

In Spalte 4 und 5 ist der Dampfdruck des Ammoniumchlorids angegeben, wie er durch Extrapolation aus den von BRAUNE und KNOKE (loc. cit.) gemessenen Werten folgt. Diese ergeben die Extrapolationsformel:

$$\log p = \frac{39400}{2 \cdot 457 T} + 9'911. \quad (28)$$

In Abb. 4 sind danach die Logarithmen der Dampfdrucke gegen die Kehrwerte der absoluten Temperatur aufgetragen. Ferner sind die von BRAUNE und KNOKE sowie RODEBUSH und MICHALEK (loc. cit.) gemessenen Werte eingezeichnet. Aus der Abb. 4 folgt, daß die Genauigkeit der Extrapolation (unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme) für den gegebenen Zweck vollauf genügt.

Die Berechnung der theoretischen Verdampfungsgeschwindigkeit (Spalte 6) erfolgte nach Gleichung (1):

$$W_I = \frac{N}{\sqrt{2\pi M RT}} \cdot p.$$

Für das Ammoniumchlorid ergibt sich

$$W_I = 0.4267 \cdot \frac{p}{\sqrt{T}} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{sec} \quad (29)$$

$$= 25\,602 \cdot \frac{p}{\sqrt{T}} \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{min.} \quad (30)$$

In Spalte 7 ist die experimentell gefundene Verdampfungsgeschwindigkeit W'_I , in Spalte 8 $\log W'_I$ angegeben. Daraus folgen die in Spalte 9 angegebenen α -Werte:

$$\alpha = \frac{W'_I}{W_I}. \quad (31)$$

Für die Werte von W'_I ist eine der Reproduzierbarkeit entsprechende Stellenzahl angeführt. Eine absolute Genauigkeitsgrenze ist nicht angegeben, da die Abweichung der tatsächlichen Oberflächengröße von dem durch Ausmessung gefundenen Wert kaum abgeschätzt werden kann.

In Abb. 4 sind die Logarithmen der Verdampfungsgeschwindigkeiten ($\log W'_I$) im selben Maßstab wie die Logarithmen der Dampfdrucke aufgetragen. Die Ordinaten sind der Übersichtlichkeit halber gegeneinander verschoben. Die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungsgeschwindigkeit ergibt sich durch graphische Auswertung:

$$\begin{aligned} \frac{d \log W'_I}{dT} &= \frac{14.6}{21.0} \cdot \frac{d \log p}{dT} \\ &\approx \frac{2}{3} \cdot \frac{d \log p}{dT} \\ &\approx \frac{2}{3} \cdot \frac{\Lambda}{2 RT^2}. \end{aligned} \quad (32)$$

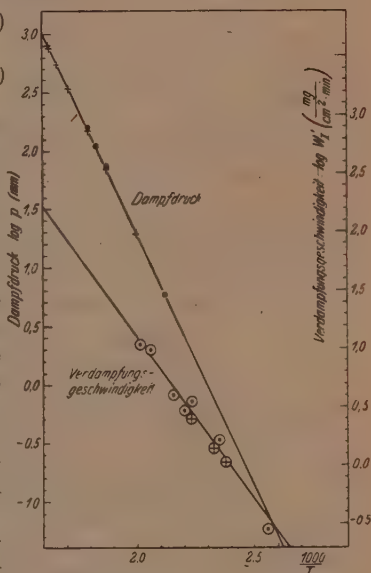


Abb. 4. Dampfdruck und Verdampfungsgeschwindigkeit von Ammoniumchlorid.
 +: BRAUNE und KNOKE (loc. cit.).
 ■: RODEBUSH und MICHAŁEK (loc. cit.).
 ○: Eigene Werte. ⊗: Von Hrn. K. FEHL, Heidelberg, gemessene Werte.

Dabei ist zu beachten, daß $d \log p/dT = 1/2 RT^2$ ist, da bei der Verdampfung von 1 Mol Ammoniumchlorid 2 Mole Gas entstehen. Für die theoretische Verdampfungsgeschwindigkeit

$$W_1 = \frac{N}{\sqrt{2\pi} M R T} \cdot p \\ = \frac{K}{\sqrt{T}} \cdot p$$

folgt:

$$\frac{d \log W_1}{dT} = \frac{d \log p}{dT} - \frac{d \log T^{1/2}}{dT} \quad (33)$$

Bei Vernachlässigung des $T^{1/2}$ -Gliedes ergibt sich:

$$\frac{d \log W_1}{dT} = \frac{d \log p}{dT} = \frac{1}{2 RT^2} \quad (34)$$

Im Normalfall ($\alpha \approx 1$) müsse demnach die Steigung der beiden Geraden in Abb. 4 einander gleich sein: Als Temperaturinkrement der Verdampfung (A_v) müßte sich $1/2 A$ ergeben. (Es ist $\frac{d \log W_1}{dT} = \frac{A_v}{RT^2}$.)

Wie aus Gleichung (32) folgt, ist jedoch:

$$\log W_1' \approx -\frac{2}{3} \frac{A}{2RT} + \text{const} \quad (35) \\ \approx -\frac{1}{3} \frac{A}{RT} + \text{const.}$$

Daraus folgt als Temperaturinkrement der Verdampfung

$$A_v \approx 1/3 A.$$

Da die Verdampfungswärme nach BRAUNE und KNOKE (loc. cit.)

$$A = 39.4 \text{ kcal} \\ \approx 39 \text{ kcal}$$

beträgt, ergibt sich:

$$A_v \approx 13 \text{ kcal.}$$

Nun ist, wie oben ausgeführt, im Grenzfall ein Temperaturinkrement der Verdampfung zu erwarten, das gleich der Aktivierungswärme der Ablösung von den W.t.-Stellen ist. Diese Aktivierungswärme ist nach VOLMER etwa gleich $1/2$ bis $2/3 A$ bei einer reinen, d. h. ohne Dissoziation erfolgenden Verdampfung¹⁾. Die Verdampfungswärme des Ammoniumchlorids enthält aber noch in sich die Dissoziationswärme (0 bis 10 kcal²⁾).

Damit folgt auch für die Aktivierungswärme der Ablösung von den W.t.-Stellen ein Wert, der etwas kleiner ist als $1/2$ bis $2/3 A$. Daß nun als Temperaturinkrement der Verdampfung eine Wärme-

¹⁾ M. VOLMER, loc. cit.

²⁾ BRAUNE und KNOKE, loc. cit., S. 61.

tönung von etwa $\frac{1}{3} A$ gefunden wird, besagt also, daß die gemessene Verdampfungsgeschwindigkeit sehr nahe gleich der Geschwindigkeit der Ablösung von den W.t.-Stellen ($= k_1[A]$) ist. Dies stimmt überein mit der im Verhältnis zum Dampfdruck äußerst geringen Verdampfungsgeschwindigkeit im Vakuum, die zu α -Werten von $\frac{1}{340}$ bis $\frac{1}{2580}$ in dem Temperaturbereich der Messungen führt.

Extrapoliert man die gemessene Verdampfungsgeschwindigkeit auf den Schmelzpunkt (520°C) von Ammoniumchlorid, so ergibt sich ein Wert von rund $1000 \text{ mg/cm}^2 \text{ min}$, der einem Dampfdruck (nach Gleichung (1) berechnet) von etwa 1 mm entspricht und damit in der Nähe der Dampfdrucke der übrigen Alkalihalogenide (etwa $\frac{1}{10} \text{ mm}$) an ihren Schmelzpunkten liegt (vgl. Tabelle 2).

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Die Versuchsergebnisse bestätigen das Bild von der Verdampfung des Ammoniumchlorids, das aus der Betrachtung der „reinen“ Verdampfung von Kristallen in Verbindung mit den besonderen Eigenschaften des Ammoniumchlorids erhalten wurde.

Danach gewinnt die Tatsache, daß die Verdampfung bei Kristallen im wesentlichen indirekt, d. h. aus einer Schicht „freier“, an der Oberfläche adsorbierter Teilchen erfolgt, für das Ammoniumchlorid entscheidende Bedeutung. Während bei normal verdampfenden Kristallen die Konzentration dieser „freien“ Teilchen im Vakuum nicht viel kleiner ist als im Gleichgewicht, unterscheiden sich die entsprechenden Konzentrationen beim Ammoniumchlorid beträchtlich; im Vakuum ist die Oberflächenkonzentration „freier“ Teilchen sehr klein gegenüber dem Dampfdruckgleichgewicht. Das rührt daher, daß die Energie der Bindung der NH_3 - bzw. HCl -Moleküle an der Kristalloberfläche sehr gering ist und daß ihr Einbau in den Kristall nur über die hemmende Reaktion der Bildung von NH_4Cl -Ionenpaaren erfolgen kann.

Nun ist die absolute Verdampfungsgeschwindigkeit, d. h. die Zahl der pro Zeiteinheit die Oberfläche verlassenden „freien“ Teilchen immer proportional ihrer Oberflächenkonzentration. Daraus folgt, daß auch die Verdampfungsgeschwindigkeit von Ammoniumchlorid im Vakuum sehr klein sein muß im Verhältnis zur Verdampfungsgeschwindigkeit im Gleichgewicht. Der Koeffizient α (siehe Gleichung (2)), d. h. das Verhältnis der Zahl der im Vakuum verdampfenden zur Zahl der im Gleichgewicht auf die Oberfläche

- auftreffenden Teilchen muß einen sehr kleinen Wert besitzen. Auch bei jedem anderen Kristall muß (in genügender Entfernung vom Tripelpunkt) — auch abgesehen von jeder direkten Reflexion durch sterische oder elektrische Hinderung — die Geschwindigkeit der Verdampfung ins Vakuum kleiner sein und einen anderen Temperaturkoeffizienten ergeben als die Geschwindigkeit der Verdampfung im wählenden Gleichgewicht. Nur wird dies nie so auffallend in Erscheinung treten wie beim Ammoniumchlorid, da sich die Bindungsenergie der freien Oberflächenteilchen viel weniger von der Bindungsenergie der „normal“ gebundenen Teilchen unterscheidet und der Einbau in den Kristall nicht durch eine Zwischenreaktion gehemmt ist.

Es wird von Interesse sein, den Einfluß des Wassers auf die Verdampfungsgeschwindigkeit von Ammoniumchlorid zu klären. Wie schon RODEBUSH und MICHAŁEK (loc. cit.) qualitativ feststellten, verdampft feuchter Salmiak rascher als trockener. Unserem Bild folgend läßt sich annehmen, daß hier die Verdampfung über eine adsorbierte Wasserschicht erfolgt, in der einer der möglichen Teilvorgänge beschleunigt oder gehemmt wird [Gleichung (25a)]. Die Bestätigung dieser Anschauung kann durch Bestimmung der Abhängigkeit der Verdampfungsgeschwindigkeit vom Wasserdampfdruck einerseits und von der Temperatur andererseits erreicht werden.

Die Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. K. FISCHBECK durchgeführt. Für sein stetiges Interesse und für anregende Diskussionen bin ich ihm zu besonderem Dank verpflichtet.

Heidelberg, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Refraktometrische Eigenschaften der wässerigen Lösungen von Elektrolytmischungen.

Von

G. Spacu, I. G. Murgulescu und E. Popper.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 12. 3. 42.)

Es wird ein Berechnungsverfahren begründet, welches gestattet, die Brechungsexponenten der Lösungen von Elektrolytmischungen, bei Ausschließung von chemischen Reaktionen, quantitativ zu erfassen. Die so aufgestellten Formeln wurden an wässerigen Lösungen von einigen Salzpaaren mit gemeinsamem Anion geprüft. Es ergab sich die Möglichkeit, zwischen Salzmischungen mit und ohne Komplexbildung zu unterscheiden und dann, nach dem Prinzip der stetigen Veränderungen, die Zusammensetzung des etwaigen komplexen Ions zu bestimmen.

Während die neueren Untersuchungen der refraktometrischen Eigenschaften der Lösungen von einzelnen Elektrolyten zur Deutung eines physikalischen Vorganges — der Ionendeformation¹⁾ — beigetragen haben, sind die refraktometrischen Studien der Lösungen von Elektrolytmischungen hauptsächlich zur Beantwortung einer chemischen Frage — dem Nachweis und der Bestimmung der Zusammensetzung der aus den gemischten Elektrolyten entstandenen Komplexionen²⁾ — herangezogen worden. Von den im letzten Falle zur Anwendung kommenden Methoden betrachten wir jetzt nur diejenige, die darin besteht, die Brechungsexponenten der Mischlösungen mit den von Lösungen der entsprechenden reinen Elektrolyte zu vergleichen. Unter der Voraussetzung, daß in Abwesenheit jeder chemischen Reaktion sich die refraktometrischen Werte der Ionenlösungen additiv verhalten, werden die auftretenden Abweichungen zwischen den gemessenen und den nach einer geeigneten Additivitätsregel berechneten Brechungsexponenten auf sich in der Lösung abspielende Reaktion zurückgeführt. Die Zusammensetzung der dadurch entstandenen komplexen Ionen kann nun gemäß dem sogenannten Prinzip der stetigen Veränderungen von URBAIN und JOB³⁾ ermittelt

¹⁾ K. FAJANS und G. JOOS, Z. Physik **23** (1924) 1. ²⁾ G. SPACU und E. POPPER, Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 460; **30** (1935) 113; **35** (1937) 223; **41** (1938) 112. Bull. Soc. Sci. Cluj **7** (1934) 400; **8** (1934) 5. ³⁾ G. URBAIN und P. JOB, Ann. Chim. **9** (1928) 217.

werden, nach dem die Maximalwerte der oben erwähnten Abweichungen in engem Zusammenhang mit dem fraglichen Gegenstand gebracht werden können. Wie dies auf graphischem Wege durchzuführen ist, wird weiter unten aus den Erörterungen der experimentellen Angaben folgen. Für Einzelheiten sei auf die Originalarbeit¹⁾ verwiesen, wo auch die Bestimmungsmethode von Beständigkeitskonstanten der komplexen Ionen nach diesem Prinzip näher beschrieben wird.

Da wir also einer geeigneten Regel für die Vorausberechnung der theoretischen, sich in Abwesenheit von chemischen Reaktionen ergebenden Brechungsexponenten der Mischlösungen bedürfen — will man die refraktometrischen Messungen im Einklang mit dem oben erwähnten Prinzip verwerten —, so erhebt sich vorläufig die Frage, eine den tatsächlichen Erfordernissen angepaßte Regel aufzustellen.

Wir betrachten zweckmäßig eine Lösung, die zwei Elektrolyte bei den prozentuellen Konzentrationen c_1 und c_2 enthält. Der allgemeine Fall einer Lösung mit beliebig vielen Elektrolyten kommt praktisch nicht vor, weshalb die folgenden Betrachtungen nur auf Mischlösungen von zwei Elektrolyten beschränkt werden. Ohne die Richtigkeit der abgeleiteten Beziehungen zu beeinträchtigen, werden wir ferner die Brechungsexponenten als außer von dem Lösungsmittel von den gelösten Salzen selbst herrührend ansehen, indem wir die Ionenspaltung einstweilen nicht in Betracht ziehen. Denn würden wir die individuellen Refraktionen der Ionen berücksichtigen, so müßten wir die fest begründeten Brechungsexponenten der Salzlösungen aufgeben, um die konventionellen nicht einwandfrei aus denen der Salzlösungen abgeleiteten Brechungsexponenten der einzelnen Ionenart heranzuziehen, wodurch sich gleichzeitig die Berechnungen infolge der Vermehrung von Veränderlichen unvorteilhaft verwickeln würden.

Um nun den Brechungsexponenten n der betrachteten Lösung als Funktion $f(c_1, c_2)$ von den Konzentrationen c_1 und c_2 auszudrücken, gehen wir von der folgenden Reihenentwicklung nach MAC LAURIN aus:

$$n = f(0, 0) + \frac{c_1}{1} \left(\frac{\partial f}{\partial c_1} \right)_0 + \frac{c_2}{1} \left(\frac{\partial f}{\partial c_2} \right)_0 + \frac{c_1^2}{1 \cdot 2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial c_1^2} \right)_0 + \frac{c_2^2}{1 \cdot 2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial c_2^2} \right)_0 + 2 \frac{c_1 c_2}{1 \cdot 2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial c_1 \partial c_2} \right)_0 \\ + \dots + \frac{1}{1 \cdot 2 \cdot \dots \cdot n} \left[c_1 \left(\frac{\partial f}{\partial c_1} \right)_0 + c_2 \left(\frac{\partial f}{\partial c_2} \right)_0 \right]^{(n)},$$

in der den Differentialquotienten und den symbolischen Potenzen die üblichen Bedeutungen zukommen.

¹⁾ Loc. cit.

Es läßt sich vorerst $f(o, o)$ ohne weiteres bestimmen, indem man bemerkt, daß der Brechungsexponent der Lösung in den des Lösungsmittels — den wir mit n_0 bezeichnen — übergeht, wenn die Konzentrationen c_1 und c_2 den Wert Null erreichen. Es ergibt sich also:

$$f(o, o) = n_0,$$

und die Entwicklung nimmt die Form an:

$$n = n_0 + \frac{c_1}{1} \left(\frac{\partial f}{\partial c_1} \right)_0 + \frac{c_2}{1} \left(\frac{\partial f}{\partial c_2} \right)_0 + \frac{c_1^2}{1 \cdot 2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial c_1^2} \right)_0 + \frac{c_2^2}{1 \cdot 2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial c_2^2} \right)_0 + 2 \frac{c_1 c_2}{1 \cdot 2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial c_1 \partial c_2} \right)_0 + \dots \quad (1)$$

Wird je eine der Konzentrationen c_1 und c_2 gleich Null gesetzt, so zerfällt (1) in zwei Entwicklungen nach je einer einzigen Veränderlichen, und zwar:

$$n_1 = n_0 + \frac{c_1}{1} \left(\frac{\partial f}{\partial c_1} \right)_0 + \frac{c_1^2}{1 \cdot 2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial c_1^2} \right)_0 + \dots; \quad n_2 = n_0 + \frac{c_2}{1} \left(\frac{\partial f}{\partial c_2} \right)_0 + \frac{c_2^2}{1 \cdot 2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial c_2^2} \right)_0 + \dots$$

welche die Abhängigkeit der Brechungsexponenten n_1 und n_2 der einzelnen Salzlösungen von den entsprechenden Konzentrationen darstellen müssen. Es stellte sich nämlich aus den experimentellen Messungen heraus, daß sich die Brechungsexponenten n der Lösungen von einzelnen Salzen tatsächlich durch Gleichungen der Form:

$$n_i = n_0 + A_i c_i + B_i c_i^2$$

wiedergeben lassen, wo c_i die Konzentration, während A_i , B_i für jeden Elektrolyt Konstanten bedeuten. Man kann hiermit eine hinreichende Annäherung für den Brechungsexponenten n erzielen, wenn man in der Entwicklung (1) schon mit den quadratischen Gliedern abbricht. Man erhält dann:

$$n = n_0 + c_1 \left(\frac{\partial f}{\partial c_1} \right)_0 + c_2 \left(\frac{\partial f}{\partial c_2} \right)_0 + \frac{c_1^2}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial c_1^2} \right)_0 + \frac{c_2^2}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial c_2^2} \right)_0 + c_1 c_2 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial c_1 \partial c_2} \right)_0. \quad (2)$$

Die Differentialquotienten in (2) werden nun in der Weise bestimmt, daß man zuerst die Konzentrationen c_1 und c_2 nacheinander gleich Null setzt. Da die sich dadurch ergebenden Beziehungen:

$$n_1 = n_0 + c_1 \left(\frac{\partial f}{\partial c_1} \right)_0 + \frac{c_1^2}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial c_1^2} \right)_0$$

$$n_2 = n_0 + c_2 \left(\frac{\partial f}{\partial c_2} \right)_0 + \frac{c_2^2}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial c_2^2} \right)_0$$

mit den die Brechungsexponenten der Lösungen von einzelnen Salzen darstellenden Gleichungen:

$$n_1 = n_0 + A_1 c_1 + B_1 c_1^2$$

$$n_2 = n_0 + A_2 c_2 + B_2 c_2^2$$

identisch sein müssen, so folgt:

$$A_1 = \left(\frac{\partial f}{\partial c_1} \right)_0, \quad A_2 = \left(\frac{\partial f}{\partial c_2} \right)_0; \quad 2 B_1 = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial c_1^2} \right)_0, \quad 2 B_2 = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial c_2^2} \right)_0. \quad (3)$$

Um auch den letzten Differentialquotienten $\left(\frac{\partial^2 f}{\partial c_1 \partial c_2} \right)_0$ zu bestimmen, wird man sich die Lösung des einen Salzes von der Konzentration $c_1 + c_2$ auf zwei verschiedene Wege hergestellt denken und den Brechungsexponenten derselben jedesmal aus (2) ableiten. So kann man zuerst die Konzentration des ersten Salzes von c_1 bis auf $(c_1 + c_2)$ zunehmen lassen, während die des zweiten Bestandteiles gleichzeitig auf Null herabgesetzt wird. Der Brechungsexponent n'_1 der so entstehenden Lösung folgt, wie leicht ersichtlich, aus (2), indem die Konzentration c_1 des ersten Salzes gleich $(c_1 + c_2)$ und die des anderen — c_2 — gleich Null gesetzt wird:

$$n'_1 = n_0 + A_1(c_1 + c_2) + B_1(c_1 + c_2)^2. \quad (a)$$

Zu derselben Salzlösung kann man aber auch so gelangen, indem man, ohne die Konzentrationen c_1 und c_2 der vorhandenen Salze zu berühren, die refraktometrischen Eigenschaften des zweiten Salzes in die des ersten übergehen läßt, d. h. die Koeffizienten A_2 , B_2 in (2) durch A_1 und B_1 ersetzt. Der Brechungsexponent n'_1 läßt sich diesmal gemäß der Formel:

$$n'_1 = n_0 + A_1(c_1 + c_2) + B_1(c_1^2 + c_2^2) + c_1 c_2 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial c_1 \partial c_2} \right)_0' \quad (b)$$

ausdrücken, in der $\left(\frac{\partial^2 f}{\partial c_1 \partial c_2} \right)_0'$ den besonderen Wert des betrachteten Differentialquotienten bedeutet. Durch Vergleichen der so aufgestellten Gleichungen (a) und (b) ergibt sich:

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial c_1 \partial c_2} \right)_0' = 2 B_1. \quad (a')$$

Werden jetzt Betrachtungen derselben Art auf das zweite Salz übertragen, so erhält man:

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial c_1 \partial c_2} \right)_0'' = 2 B_2. \quad (b')$$

Durch einfaches Nachrechnen ist leicht zu bestätigen, daß dem mit den letzten zwei Bedingungen (a'), (b') verträglichen Differentialquotienten die folgende Formel zukommen muß:

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial c_1 \partial c_2} \right)_0 = B_1 + B_2. \quad (3')$$

Aus (2), (3) und (3') leitet man nun leicht den endgültigen Ausdruck des Brechungsexponenten der Mischlösung ab, der also lautet:

$$n = n_0 + A_1 c_1 + A_2 c_2 + B_1 c_1^2 + B_2 c_2^2 + (B_1 + B_2) c_1 c_2. \quad (4)$$

Da in den früheren Untersuchungen¹⁾ die Mischlösungen durch Versetzen von Lösungen der einzelnen Salze bereitet wurden, werden wir die Gleichung (4) so modifizieren, daß die experimentellen Angaben dieser Arbeitsweise ohne weiteres verwertet werden können.

Wir gehen zweckmäßig von den Lösungen der einzelnen Salze aus, deren Brechungsexponenten n_1 und n_2 von den entsprechenden prozentuellen Konzentrationen c_1^0 und c_2^0 nach den Gleichungen:

$$n_1 = n_0 + A_1 c_1^0 + B_1 c_1^{0^2}; \quad n_2 = n_0 + A_2 c_2^0 + B_2 c_2^{0^2} \quad (c)$$

abhängen. Wird ein Volumen x (cm³) der ersten Lösung mit einem Volumen y (cm³) der zweiten Lösung versetzt, so entsteht eine Mischlösung, in der die prozentuellen Konzentrationen c_1 und c_2 der beiden Bestandteile betragen:

$$c_1 = \frac{x d_1 c_1^0}{x d_1 + y d_2}, \quad c_2 = \frac{y d_2 c_2^0}{x d_1 + y d_2},$$

wo d_1 und d_2 die Dichten der Anfangslösungen darstellen.

Werden die letzten Ausdrücke von c_1 und c_2 in (4) eingeführt, so erhält man:

$$n = n_0 + \frac{1}{x d_1 + y d_2} \left(A_1 x d_1 c_1^0 + A_2 y d_2 c_2^0 + \frac{B_1 x^2 d_1^2 c_1^{0^2} + B_2 y^2 d_2^2 c_2^{0^2} + (B_1 + B_2) d_1 d_2 c_1^{0^2} c_2^{0^2} x y}{x d_1 + y d_2} \right).$$

Aus den Formeln (c) entnimmt man andererseits:

$$A_1 = \frac{n_1 - n_0}{c_1^0} - B_1 c_1^0, \quad A_2 = \frac{n_2 - n_0}{c_2^0} - B_2 c_2^0.$$

Werden diese Werte der Koeffizienten A_1 und A_2 in die vorherige Gleichung eingesetzt, so ergibt sich, nach der Ausführung sämtlicher Rechnungen, die endgültige Gleichung:

$$n = \frac{x n_1 d_1 + y n_2 d_2}{x d_1 + y d_2} - \frac{x y d_1 d_2}{(x d_1 + y d_2)^2} [B_1 c_1^{0^2} + B_2 c_2^{0^2} - (B_1 + B_2) c_1^0 c_2^0], \quad (5)$$

die gestattet, den Brechungsexponenten der Mischlösung aus den Brechungsexponenten der zu mischenden Lösungen vorauszuberechnen, vorausgesetzt, daß sich in der so entstandenen Lösung keine chemische Reaktion abspielt.

In der Formel (5), die in folgenden verwendet wird, sind ferner zwei Glieder zu unterscheiden. Das erste:

$$\frac{x n_1 d_1 + y n_2 d_2}{x d_1 + y d_2} \quad (6)$$

stellt die klassische Mischungsformel (Mischungsregel) dar. Das zweite:

$$\frac{x y d_1 d_2}{(x d_1 + y d_2)^2} [B_1 c_1^{0^2} + B_2 c_2^{0^2} - (B_1 + B_2) c_1^0 c_2^0] \quad (7)$$

¹⁾ G. SPACU und E. POPPER, loc. cit.

berücksichtigt die wegen der interionischen Kräfte vorhandenen gegenseitigen Beeinflussungen der Ionen. Sind die Konstanten B verschwindend klein, so ist der letzte Ausdruck bei der Berechnung von n zu vernachlässigen: Der Brechungsexponent der Mischung läßt sich dann nach der Mischungsregel (6) berechnen. Für nicht unendlich kleine B -Werte wird der Betrag des zweiten Gliedes nur in dem Gebiete kleiner Konzentrationen verschwinden, wo also die Mischungsregel wieder ihre Gültigkeit gewinnt. Für beliebige Koeffizienten B und bei jeglichen Konzentrationen ist aber nur die Gleichung (5) einer allgemeinen Anwendung fähig.

Weisen die gemessenen Brechungsexponenten der Mischlösungen merkliche Abweichungen von den gemäß der Formel (5) berechneten Werten auf, so sind diese auf bestimmte chemische Vorgänge zurückzuführen. Da in unseren Versuchen stets Elektrolytlösungen mit gemeinsamen Anionen gemischt wurden, bestand der etwa stattfindende chemische Prozeß bloß aus zu komplexen Anionen führenden Additionsreaktionen. Um die Zusammensetzung des so nachgewiesenen komplexen Anions aus den refraktometrischen Angaben zu entnehmen, werden die oben erwähnten Abweichungen als Funktion von x graphisch aufgetragen und weiter nach dem Prinzip von URBAIN und JOB verfahren.

Wir führen jetzt einige Anwendungen der oben entwickelten Betrachtungen an, die sich auf wässrige Elektrolytlösungen beziehen.

Anwendungen.

In den unten besprochenen Versuchen haben wir der Einfachheit halber stets $x + y = 2$ gehalten, indem die Volumina x und y mit einer in 0.01 cm^3 geteilten Mikrobürette gemessen wurden. Die Messungen sind bei $20^\circ \text{ C} \pm 0.01^\circ$ in monochromatischem Licht vorgenommen worden. Sonst ist die Arbeitsweise an anderer Stelle¹⁾ ausführlich beschrieben worden, auf die hier nur verwiesen sei.

1. Mischungen von NaNO_3 - und KNO_3 -Lösungen.

Die Brechungsexponenten der wässrigen Lösungen von einzelnen Nitraten lassen sich für die gelbe Heliumlinie durch die folgenden Gleichungen wiedergeben:

$$n_1 = 1.33251 + 0.9313 \cdot 10^{-3} \cdot c_1 \dots \text{für } \text{KNO}_3\text{-Lösungen,}$$

$$n_2 = 1.33251 + 1.133 \cdot 10^{-3} \cdot c_2 \dots \text{für } \text{NaNO}_3\text{-Lösungen.}$$

¹⁾ G. SPACU und E. POPPER, loc. cit.

Da die Koeffizienten B_1 und B_2 gleich Null sind, so sind in diesem Falle die Brechungsexponenten der Mischlösungen nach der Mischungsregel zu berechnen. Die Ergebnisse einer Messungsreihe sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Lösungen der zur Herstellung von Mischlösungen verwendeten Nitrate sind äquimolekular, und zwar etwa 20 mol.: ihre prozentuellen Konzentrationen c_1^0 und c_2^0 sind unten genau angegeben.

Tabelle 1.

c_1^0	20'21%	c_2^0	16'99%
d_1	1'1389	d_2	1'1184
n_1	1'35172	n_2	1'35184

x (cm ³)	$n_{\text{exp.}}$	$n_{\text{ber.}}$	$(n_{\text{ber.}} - n_{\text{exp.}}) \cdot 10^5$
0'1	1'35180	1'35183	+3
0'2	1'35180	1'35182	+2
0'3	1'35180	1'35182	+2
0'4	1'35180	1'35181	+1
0'5	1'35180	1'35181	+1
0'6	1'35180	1'35180	0
0'7	1'35180	1'35180	0
0'8	1'35180	1'35179	-1
0'9	1'35180	1'35179	-1
1'0	1'35180	1'35178	-2
1'1	1'35180	1'35177	-3
1'2	1'35180	1'35177	-3
1'3	1'35180	1'35177	-3
1'4	1'35180	1'35176	-4
1'5	1'35180	1'35175	-5
1'6	1'35180	1'35174	-6
1'7	1'35180	1'35174	-6
1'8	1'35180	1'35173	-7
1'9	1'35180	1'35173	-7

Die Übereinstimmung ist tadellos, indem die Abweichungen, die in der letzten Spalte enthalten sind, kaum einige Einheiten der fünften Dezimalstelle betragen. Diese Unterschiede bleiben somit in den experimentellen Fehlergrenzen.

2. Mischungen von NaCl- und KCl-Lösungen.

Die Brechungsexponenten dieser Alkalichloride lassen sich im Natriumlicht D durch die Gleichungen:

$$n_1 = 1'33277 + 1'736 \cdot 10^{-3} \cdot c_1^0 + 1'766 \cdot 10^{-6} \cdot c_1^{0,2} \quad (\text{NaCl-Lösungen})$$

$$n_2 = 1'33277 + 1'355 \cdot 10^{-3} \cdot c_2^0 + 2'550 \cdot 10^{-6} \cdot c_2^{0,2} \quad (\text{KCl-Lösungen})$$

annähern, in den c_1^0 und c_2^0 die prozentuellen Konzentrationen bedeuten. Da die Koeffizienten B_1 und B_2 nicht mehr zu vernachlässigen sind, wird die Gleichung (6) zur Vorausberechnung der

Brechungsexponenten der Mischlösungen nur dann anwendbar, wenn der Ausdruck (7) keinen nennenswerten Betrag erreicht. Für die Konzentrationen, auf die sich die Tabelle 2 bezieht, ist das tatsächlich der Fall: Die Unterschiede zwischen den nach den Formeln (6) und (5) berechneten Werten bleiben stets innerhalb der Fehlergrenzen, indem sie, wie es leicht nachzurechnen ist, nicht einmal $1 \cdot 10^{-4}$ überschreiten. Wir haben daher in der Tabelle 2 die Berechnung der Brechungsexponenten der Mischlösungen nach der Mischungsregel (6) vorgenommen.

Tabelle 2.

	$c_1^0 = 11.70\%$	$c_2^0 = 14.91\%$	
	$d_1 = 1.08312$	$d_2 = 1.0953$	
	$n_1 = 1.35320$	$n_2 = 1.35328$	
$x \text{ (cm}^3\text{)}$	$n_{\text{exp.}}$	$n_{\text{ber.}}$	$(n_{\text{ber.}} - n_{\text{exp.}}) \cdot 10^5$
0.1	1.35320	1.35327	+7
0.2	1.35320	1.35327	+7
0.3	1.35320	1.35326	+6
0.4	1.35320	1.35326	+6
0.5	1.35328	1.35326	-2
0.6	1.35328	1.35325	-3
0.7	1.35328	1.35325	-3
0.8	1.35328	1.35324	-4
0.9	1.35320	1.35324	+4
1.0	1.35320	1.35324	+4
1.1	1.35320	1.35323	+3
1.2	1.35320	1.35323	+3
1.3	1.35320	1.35322	+2
1.4	1.35320	1.35322	+2
1.5	1.35320	1.35322	+2
1.6	1.35320	1.35321	+1
1.7	1.35320	1.35321	+1
1.8	1.35320	1.35321	-1
1.9	1.35320	1.35320	0

Die in der letzten Spalte der Tabelle enthaltenen Abweichungen bleiben ebenfalls innerhalb der experimentellen Grenzfeder.

3. Mischungen von CdCl_2 - und KCl -Lösungen.

Die Brechungsexponenten der Lösungen von diesen Salzen lassen sich erfahrungsgemäß für das Natriumlicht durch die folgenden Gleichungen wiedergeben:

$$n_1 = 1.33277 + 1.632 \cdot 10^{-3} \cdot c_1^0 + 1.2 \cdot 10^{-5} \cdot c_1^{02} \quad (\text{CdCl}_2\text{-Lösungen}),$$

$$n_2 = 1.33277 + 1.355 \cdot 10^{-3} \cdot c_2^0 + 0.255 \cdot 10^{-5} \cdot c_2^{02} \quad (\text{KCl-Lösungen}),$$

in den c_1^0 und c_2^0 die prozentuellen Konzentrationen bedeuten.

In der Tabelle 3 fassen wir die für Mischungen von äquimolekularen Lösungen der oben erwähnten Salze erhaltenen Ergebnisse zusammen.

Tabelle 3.

$$\begin{array}{ll} c_1^0 = 36.7\% & c_2^0 = 14.91\% \\ d_1 = 1.4822 & d_2 = 1.0953 \\ n_1 = 1.41292 & n_2 = 1.35328 \end{array}$$

x (cm ³)	$n_{\text{exp.}}$	$\frac{x \cdot n_1 \cdot d_1 + y \cdot n_2 \cdot d_2}{x \cdot d_1 + y \cdot d_2}$	$n_{\text{ber.}}$	$(n_{\text{ber.}} - n_{\text{exp.}}) \cdot 10^5$
0.2	1.36048	1.36107	1.36007	-41
0.3	1.36466	1.36476	1.36340	-126
0.4	1.36813	1.36835	1.36669	-144
0.5	1.37143	1.37181	1.36993	-150
0.6	1.37458	1.37517	1.37313	-145
0.7	1.37796	1.37841	1.37627	-169
0.8	1.38096	1.38156	1.37937	-159
0.9	1.38368	1.38461	1.38242	-126
1.0	1.38656	1.38757	1.38543	-113
1.1	1.38946	1.39044	1.38838	-108
1.2	1.39244	1.39323	1.39129	-115
1.3	1.39529	1.39594	1.39415	-114
1.4	1.39809	1.39857	1.39697	-112
1.5	1.40074	1.40113	1.39974	-100
1.6	1.40323	1.40362	1.40250	-73
1.7	1.40574	1.40603	1.40514	-60
1.8	1.40793	1.40839	1.40778	-15

Wegen der beträchtlichen Werte der Koeffizienten B , insbesondere für Cadmiumchloridlösungen, ist zur Vorausberechnung der theoretischen Brechungsexponenten ($n_{\text{ber.}}$) die vollständige Gleichung (5) heranzuziehen. In der dritten Spalte der Tabelle geben wir außerdem die nach der Mischungsregel (6) berechneten Brechungsexponenten wieder.

Die in der letzten Spalte angegebenen Abweichungen $n_{\text{ber.}} - n_{\text{exp.}}$ überschreiten die Fehlermöglichkeit erheblich. Sie sind auf die folgende sich in der Mischlösung abspielende Komplexbildungsreaktion zurückzuführen:



Die Zusammensetzung der so entstandenen Verbindung wird graphisch festgestellt, indem als Abszissen die Volumina x und als Ordinaten die entsprechenden Abweichungen aufgetragen werden. Wenn die Lösungen, wie im vorliegenden Falle, äquimolekular sind, gibt das Verhältnis der beiden Bestandteile in den den Maxima entsprechenden Mischlösungen die Zusammensetzung der gebildeten Komplexverbindungen an.

Wie aus der Abb. 1 zu entnehmen ist, tritt das einwandfreie Maximum der aufgetragenen Kurve bei $x=7$ ein, entsprechend der Komplexverbindung $[CdCl_4]K_2$, die sich von dem komplexen Anion

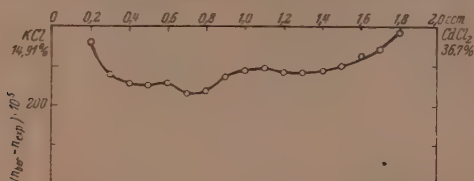


Abb. 1.

$[CdCl_4]''$ ableiten läßt. Die anderen zwei Maxima sind weniger deutlich. Wenn man auch diesen Maxima eine Bedeutung zuerkennt, so würden sie den Verbindungen:



zuzuordnen sein.

Jedenfalls ist das Vorhandensein des komplexen Anions $[CdCl_4]''$ in den gemeinsamen wässrigen Lösungen von Cadmium- und Kaliumchlorid durch die vorliegenden refraktometrischen Messungen sichergestellt.

Bucureşti und Timişoara (Rumänien), Anorganisch-Chemische
Laboratorien der Universitäten.

Die Gitterkonstanten der Mennige.

Von

M. Straumanis.

(Mit 3 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 18. 3. 42.)

Es konnte festgestellt werden, daß Mennige im tetragonalen System kristallisiert. Die Gitterkonstanten sind: $a = 8.875$ und $c = 6.51$ Å, $c/a = 0.733$. Die Zahl der Moleküle der innenzentrierten Elementarzelle beträgt 4.

Etwa vor einem Jahr erschien eine Mitteilung von MELDAU und TEICHMÜLLER, die mehrere Mennigepulver auf elektronenoptischem Wege untersuchten¹⁾. In der Mitteilung sprachen sie unter anderem die Vermutung aus, daß bis jetzt noch nicht lichtoptisch bestimmbare Mennigekristalle gezüchtet worden sind. Das entspricht nun insofern nicht ganz den Tatsachen, da schon im Jahre 1922 G. GRUBE Mennigekristalle in einer Größe erhalten hatte²⁾, die sich zur lichtoptischen Bestimmung eigneten, die aber offenbar nicht durchgeführt worden ist. Da sich in der Mennige 2- und 4-wertiges Blei befindet (Bleisalz der Orthobleisäure), so wurde von GRUBE ein grobkristallines Produkt durch Zusammengießen der Lösungen von Kaliumplumbit und -plumbat, im Konzentrationsverhältnis 2:1, erhalten. Nach 3 bis 4 Stunden schieden sich dann aus dem Gemisch der Lösungen an den Gefäßwänden kleine, kompakte, glänzend rote Kristallplättchen aus. Die Analyse des Produktes zeigte, daß man es mit Pb_3O_4 zu tun hat³⁾.

Die Untersuchung der kristallisierten Mennige wurde dann im Jahre 1933 durch Prof. Dr. E. ZINTL, dem ich für so manchen wertvollen Ratschlag zu danken habe, und dem Verfasser dieser Mitteilung vorgenommen. Aus äußeren Gründen konnte die Untersuchung leider nicht zu Ende geführt werden, so daß ich mich jetzt, nach dem frühzeitigen Tode von Prof. ZINTL und der erfolgten Mitteilung von MELDAU und TEICHMÜLLER, veranlaßt fühle, die vorläufigen Ergebnisse der Untersuchung zu veröffentlichen.

¹⁾ R. MELDAU und M. TEICHMÜLLER, Z. Elektrochem. **47** (1941) 95.

²⁾ G. GRUBE, Z. Elektrochem. **28** (1922) 273, 284 bis 287. ³⁾ Über die Arten des Pb_3O_4 siehe M. LE BLANC und E. EBERHARDT, Z. physik. Chem. (A) **160** (1932) 69.

Die kristallisierte Mennige wurde nach der Vorschrift von GRUBE dargestellt. Um Ansatzstellen für die wachsenden Kriställchen zu schaffen, wurde in ein 250-cm³-Becherglas, das die Plumbit-Plumbatmischung enthielt, Glaswolle hineingebracht. Die Mennigekriställchen waren schon bald bemerkbar, aber filtrierte und gewaschen wurde erst nach einigen Tagen. Neben feinem, rotem Kristallpulver waren auch ziemlich viele größere Kriställchen in Form kurzer Stäbchen mit fast quadratischem Querschnitt zu sehen. Die ebenfalls roten Kriställchen waren etwa 0.1 mm dick, 0.5 mm lang und besaßen im durchfallenden Licht eine rotgelbe Farbe.

DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen des Pulvers zeigten, daß man es mit Pb_3O_4 zu tun hat. Allerdings waren die in großer Zahl vorhandenen Linien, ebenso wie die der untersuchten Handelspräparate, nicht ganz scharf. Das schlechte Reflexionsvermögen, trotz der schweren *Pb*-Atome, zeigte sich auch bei den Drehkristallaufnahmen: Die Interferenzen waren auch bei langen Belichtungszeiten (über 40 Stunden in 114.6-mm-Kameras) sehr schwach und verschwommen. Es konnte aber in Übereinstimmung mit der jetzigen Vermutung von MELDAN und TEICHMÜLLER festgestellt werden, daß Mennige im tetragonalen System kristallisiert.

Viel besser eignete sich für die Untersuchung ein Mennigepreparat, das Prof. ZINTL als Zufallsprodukt bezeichnete, und das schon früher durch Kristallisation des Pb_3O_4 aus Nitratschmelzen hergestellt worden war¹⁾. Die Mennigekriställchen lagen hier in Gestalt sehr dünner orangeroter Nadelchen vor, deren äußere Form nicht zu erkennen war. Das Präparat lieferte jedoch schon wesentlich bessere Pulver- und Drehkristallaufnahmen. Aus dem Abstände dreier Schichtlinien konnte die *c*-Konstante (in Richtung der Nadelachse) berechnet werden (siehe Tabelle).

Die *a*-Konstante wurde aus den letzten Interferenzen der Äquatorschichtlinie, nachdem das Diagramm nach der Methode des reziproken Gitters indiziert worden war²⁾, berechnet. Da auch hier die Interferenzen des Äquators verhältnismäßig schwach und die letzten noch dazu ziemlich breit waren, so ist die erzielte Genauigkeit gering (siehe die Tabelle).

¹⁾ Das Präparat ging beim Umzug des Instituts von Freiburg i. Br. nach Darmstadt verloren.

²⁾ M. STRAUMANIS und A. IEVIŅŠ, Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode. Berlin: J. Springer 1940, S. 72.

Gitterkonstanten der aus Nitratschmelzen kristallisierten Mennige.
Cu-Strahlung. Zimmertemperatur. 57'4-mm-Kamera.

Nr. der Linie	In- tensität	hkl	ϑ in °	a in Å	μ in °	c in Å
21	sss	1·11·0	73·65	8·875	13·63	6·54
20	s	4·10·0	69·15	8·880	28·2	6·50
19	sss	5·9·0	63·35	8·875	45·33	6·50
18	ss	2·10·0	62·35	8·875		
17	sss	10·0·0	60·40	8·870		

Mittelw.: 6·51 Å

Mittelw.: 8·875 Å

Als Mittelwert fürs spezifische Gewicht der Mennige wird 9·07 angegeben. Daraus berechnet sich die Zahl der Moleküle in der Elementarzelle zu 4·12.

Ein weiteres Vordringen in den Aufbau des Pb_3O_4 ist an Hand der vorhandenen Aufnahmen kaum möglich, denn wegen der Schwäche der Interferenzpunkte kann nicht festgestellt werden, ob eine Reihe von Auslöschungen vorliegt oder ob die Interferenzen so schwach sind, daß sie übersehen werden.

Um eine Übersicht über die festgestellten Interferenzen zu geben, sei hier das reziproke Gitter des Pb_3O_4 , auf drei Schichtebenen dargestellt, gegeben. Von der Äquatorschichtlinie wurde auch eine

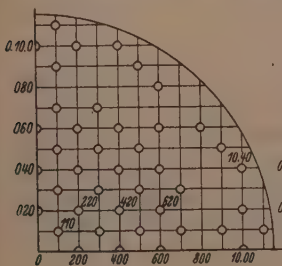


Abb. 1.

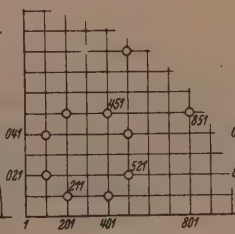


Abb. 2.

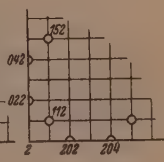


Abb. 3.

Abb. 1. Reziproke Äquatorschichtebene des Pb_3O_4 . Drehachse: [001]. Die Interferenzen 420 und 620 sind stark, 220 und 10·40 — mittel, alle übrigen schwach bis ss-schwach. Ringe — beobachtete Interferenzen.

Abb. 2. Reziproke erste Schichtebene. Die Interferenz 451 ist mittel, 581 — schwach, alle übrigen sind stark.

Abb. 3. Reziproke zweite Schichtebene. Alle Interferenzen sind stark.

Goniometeraufnahme gemacht (Belichtungsdauer 63 Stunden). Diese lieferte jedoch dasselbe Bild des reziproken Gitters, wie das aus Dreh-aufnahmen konstruierte.

Wie ersichtlich, kann die reziproke Periode durch die nullte und erste Schichtebene dargestellt werden¹⁾, doch fehlt auf den höheren Schichtebenen eine Menge von Punkten. Wie gesagt, läßt es sich nicht feststellen, ob sie tatsächlich ausgelöscht sind, denn das Herstellen eines neuen grobkristallinen Präparates aus Nitratschmelzen mißlang bis jetzt, man erhält immer nur ein sehr feinkristallines Pulver. Das reziproke Gitter zeigt schließlich, daß alle Punkte, bei denen $h + k + l = n$ ist, ausgelöscht sind. Die Elementarzelle der Mennige ist somit innenzentriert (Translationsgruppe I'_1).

¹⁾ M. STRAUMANIS, Z. Kristallogr. 104 (1942) 18. Siehe auch G. MENZER, Z. Kristallogr. 89 (1938) 392.

Riga, Analytisches Laboratorium der Universität Lettlands.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die *Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen* und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

Über eine neue Doppelbrechungsart in orientierten Gelen.

Von

D. Vermaas.

(Mit 4 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 28. 3. 42.)

Bei der Analyse der Doppelbrechungserscheinungen an gequollenen oder imbibitierten Gelen hat man mit dem Auftreten einer vierten Doppelbrechungskomponente neben der schon längst bekannten Eigen-, Stäbchen- und Spannungsdoppelbrechung zu rechnen. Die neue Doppelbrechung rührt von den im Gel unter dem Einfluß der Gerüstsubstanz orientierten Molekülen der Imbibitionsflüssigkeit her.

Die Abhängigkeit dieser „Adsorptionsdoppelbrechung“ vom Quellungsgrad des Gels wird experimentell bestimmt. Eine weitere Diskussion dieser Erscheinungen im Zusammenhang mit dem Deformationsmechanismus des Gels wird in Aussicht gestellt.

1. Einleitung.

Nach den bisherigen Anschauungen ist die Doppelbrechung in orientierten gelartigen Mischkörpern im allgemeinen aus drei Anteilen zusammengesetzt, nämlich

1. Spannungsdoppelbrechung.
2. Eigendoppelbrechung.
3. Formdoppelbrechung.

Bei den in der Literatur beschriebenen Objekten hat man die auftretenden Doppelbrechungserscheinungen stets durch das Zusammenwirken dieser drei Arten von Doppelbrechung erklärt¹⁾. Ohne auf Vollständigkeit Anspruch zu machen, nennen wir die Untersuchungen AMBRONNS²⁾ an Celloidin und daraus durch Denitrieren hergestellte Cellulose und die Arbeiten von WÄCHTLER³⁾ und MÖHRING⁴⁾. Aus den letzten Jahren stammen die mehr quantitativen Untersuchungen von KRATKY⁵⁾, HERMANS⁶⁾ und Mitarbeitern an Cellulose bzw. Celluloseestern.

¹⁾ Siehe z. B. den zusammenfassenden Aufsatz von W. J. SCHMIDT in Kolloid-Z. **96** (1941) 135. ²⁾ H. AMBRONNS, Kolloid-Z. **48** (1916) 90, 273; **20** (1917) 173. ³⁾ M. WÄCHTLER, Kolloid-Beih. **20** (1924) 157. ⁴⁾ A. MÖHRING, Kolloid-Beih. **23** (1927) 152. ⁵⁾ O. KRATKY, Kolloid-Z. **68** (1934) 347, P. BREUER, O. KRATKY und G. SAITO, Kolloid-Z. **80** (1937) 139, O. KRATKY und P. PLATZKE, Kolloid-Z. **84** (1938) 268; **88** (1939) 78. ⁶⁾ P. H. HERMANS und P. PLATZKE, Z. physik. Chem. (A) **185** (1939) 260, 269, P. PLATZKE, Diss. Utrecht 1939.

Von den letztgenannten Autoren wurden namentlich diejenigen optischen Erscheinungen untersucht, die bei der Deformation (Dehnung) eines ursprünglich isotropen, mehr oder weniger gequollenen Fadens auftreten. Es ergab sich, daß die Spannungsdoppelbrechung bei den in gequollenem Zustand deformierten Objekten, wovon hier bloß die Rede sein soll, nur eine sehr untergeordnete Rolle spielt und meistens der beiden anderen Doppelbrechungsarten gegenüber zu vernachlässigen ist.

Die Gesamtdoppelbrechung des gequollenen Objektes würde sich somit bloß noch zusammensetzen aus seiner Eigendoppelbrechung und der WIENERSchen Formdoppelbrechung, die im Falle der Cellulose und ihrer Derivate bekanntlich als Stäbchendoppelbrechung in Erscheinung tritt.

Als Eigendoppelbrechung eines gedehnten Fadens bezeichnen wir die von der Orientierung der Molekülkettenglieder in der Achsenrichtung herrührende Doppelbrechung der eigentlichen Gerüstsubstanz des Gels. Sowohl die Molekülteile in den amorphen Bereichen wie diejenigen der kristallisierten Gebiete tragen zum Zustandekommen der Eigendoppelbrechung bei. Wir dürfen sie der direkt gemessenen Doppelbrechung ($n_n - n_0$) des ungequollenen (trockenen) Fadens gleichsetzen, und schreiben dann:

$$n_n - n_0 = f_e \cdot E, \quad (1)$$

worin E die Eigendoppelbrechung eines ideal orientierten Fadens darstellt und f_e ein Orientierungsfaktor ist, der für den isotropen Zustand den Wert Null und für den ideal orientierten den Wert Eins annimmt.

Zu der am gequollenen bzw. imbibierten Faden gemessenen Doppelbrechung trägt die Eigendoppelbrechung um den Betrag $f_e \cdot E \cdot q$ bei. Hierin ist q der Quellungsgrad, d. h. das Volumenverhältnis zwischen dem gequollenen (imbibierten) und dem trockenen Faden. Hinzu kommt dann die Stäbchendoppelbrechung, dessen Auftreten sich bekanntlich in einer Abhängigkeit der Gesamtdoppelbrechung vom Brechungsindex der Imbibitionsflüssigkeit äußert. Im Falle vollständiger Orientierung läßt die Stäbchendoppelbrechung S sich für ein idealisiertes System nach der WIENERSchen Theorie¹⁾ berechnen.

¹⁾ O. WIENER, Abh. math.-physik. Kl. sächs. Akad. Wiss. **32** (1912) 507.

Für die Doppelbrechung des gequollenen Fadens erhält man dann die zuerst von KRATKY und PLATZEK¹⁾ benutzte Formel:

$$n_a - n_o = \frac{f_e \cdot E}{q} + f_s \cdot S. \quad (2)$$

f_s ist wieder ein Orientierungsfaktor (wir wollen dahingestellt lassen, ob, wie KRATKY, PLATZEK und HERMANS annahmen, f_e und f_s stets den gleichen Wert aufweisen).

Nach der WIENERSchen Theorie ist das Glied $f_s \cdot S$ immer positiv und erreicht den Grenzwert Null, wenn der Brechungsindex der Imbibitionsflüssigkeit dem mittleren Brechungsindex der (anisotropen) Gerüstsubstanz gleich wird. Tatsächlich wurde von früheren Autoren (loc. cit.) verschiedentlich eine Abhängigkeit der gemessenen Doppelbrechung vom Brechungsindex der Imbibitionsflüssigkeit gefunden, die qualitativ mit der nach der WIENERSchen Theorie zu erwartenden übereinstimmt. Mehrmals ist jedoch schon darauf hingewiesen worden, daß die in den Gelen vorhandenen Strukturen kaum den idealisierten Voraussetzungen der WIENERSchen Theorie entsprechen dürften, so daß die Möglichkeit ihres auch quantitativen Zutreffens fraglich erscheint²⁾. Vereinzelt wurden aber auch schon qualitative Abweichungen von der Theorie beobachtet³⁾.

In dieser Arbeit soll über einen Fall berichtet werden, in dem solche Abweichungen in besonders krasser Form hervortreten. Seine Auswertung deutet auf die Notwendigkeit einer Verallgemeinerung der Ergebnisse hin und es geht daraus hervor, daß bei gelartigen Mischkörpern im allgemeinen noch mit einer vierten, bisher durchwegs übersehenen Komponente der Doppelbrechung Rechnung zu halten ist.

2. Die Doppelbrechung orientierter Nitrocellulosefäden.

Gelegentlich einer Untersuchung über den Deformationsmechanismus nitrierter HERMANSScher Cellulosefäden, die an anderer Stelle veröffentlicht werden wird, haben wir die Doppelbrechung dieser Nitrocellulose in ihrer Abhängigkeit von dem Dehnungsgrad sowohl für trockene wie für imbibierte Fäden eingehend studiert. Es hat sich dabei herausgestellt, daß das optische Verhalten der Nitro-

¹⁾ O. KRATKY und P. PLATZEK, loc. cit. ²⁾ Siehe z. B. den zusammenfassenden Aufsatz von W. J. SCHMIDT in Kolloid-Z. 96 (1941) 135. ³⁾ P. H. HERMANS und P. PLATZEK, loc. cit.

cellulosefäden auch nicht annähernd mit Hilfe der Formel (2) dargestellt werden kann¹⁾.

Als Ausgangsmaterial für die hier zu beschreibenden Versuche, deren Ergebnis in Tabelle 1 zusammengefaßt ist, diente ein isotroper Nitrocellulosefaden, der in einem Gemisch von 83·3 Volum-% Äthanol und 16·7 Volum-% Aceton gequollen und durch Dehnen um etwa 150% orientiert worden war. Ein Teil des Fadens wies nach dem Trocknen eine negative Doppelbrechung von $-322 \cdot 10^{-5}$ auf, einen Wert, der also als seine Eigendoppelbrechung $f_c \cdot E$ anzusehen ist. Andere Abschnitte des gleichen gequollenen Materials wurden mit einer Reihe organischer Flüssigkeiten imbibiert. Diese wurden nach zwei Gesichtspunkten ausgewählt:

1. Sie verhielten sich der Nitrocellulose gegenüber völlig indifferent, d. h. ein trockener Nitrocellulosefaden nahm sie nicht auf, zeigte also beim Einlegen in dieselben keine Quellung. Die Imbibition gelang nur durch Einlegen der schon vorher im Alkohol—Aceton-Gemisch aufgequollenen Fäden in die betreffende Flüssigkeit. Es liegt also tatsächlich überall der reine Fall einer Imbibition vor und nicht etwa die Bildung einer Verbindung mit der Nitrocellulose bzw. eine Einlagerung im Gitter derselben, so daß die Beeinflussung der Eigendoppelbrechung durch die Imbibitionsflüssigkeit als ausgeschlossen angesehen werden darf.

2. Das Brechungsvermögen der Imbibitionsflüssigkeiten war von dem der trockenen isotropen Nitrocellulose ($n_D \cdot 1.52$) nur wenig verschieden (siehe Spalte a der Tabelle). Die nach der WIENERSEN Theorie berechnete Stäbchendoppelbrechung hatte daher für sämtliche Imbibitionsflüssigkeiten bloß geringe (positive) Werte in der Größenordnung von $10 \cdot 10^{-5}$ (der Faktor f lag für das betreffende Objekt in der Nähe von 0.6).

Träfe nun Formel (2) zu, so hätte man also — da q sich überall innerhalb der Grenzen 1.5 bis 1.8 bewog — in sämtlichen Fällen eine Gesamtdoppelbrechung von etwa -170 bis $-200 \cdot 10^{-5}$ auffinden müssen. Wie aber die Tabelle zeigt, wird diese Erwartung auch nicht annähernd, sogar nicht dem Vorzeichen nach, erfüllt! In den Spalten a und b sind der Brechungsindex n_D der Imbibitionsflüssigkeit und der

¹⁾ Es konnte gezeigt werden, daß auch in diesem Falle die Spannungsdoppelbrechung vernachlässigt werden kann, wenn die Deformation in gequollenem Zustand (in einem Alkohol—Aceton-Gemisch) vorgenommen wird. Für Einzelheiten sei verwiesen auf D. VERMAAS, Diss. Utrecht 1941.

Tabelle 1.

Imbibitions- flüssigkeit	a n_D	b q	c $(n_a - n_o) \cdot 10^5$ (beob.)	d $f_e \cdot E \cdot 10^5$ q	e $f_s \cdot S \cdot 10^5$	f $f_a \cdot A' \cdot 10^5$
Trichloräthylen . . .	1'475	1'53	— 209	— 211	+ 21	— 19
Xylol (Gemisch) . . .	1'495	1'79	+ 219	— 180	+ 8	+ 391
Toluol	1'497	1'83	+ 251	— 176	+ 8	+ 419
Tetrachloräthan . . .	1'497	1'77	— 412	— 182	+ 8	— 238
Äthylbenzol	1'498	1'79	+ 115	— 180	+ 8	+ 287
Benzol	1'501	1'79	+ 257	— 180	+ 3	+ 434
Sek. Butyljodid . . .	1'503	1'67	— 339	— 193	+ 3	— 149
Chlorbenzol	1'525	1'79	+ 230	— 180	0	+ 410
Methyljodid	1'530	1'64	— 366	— 197	0	— 169
Äthylenbromid	1'538	1'75	— 380	— 184	+ 3	— 199
Benzylalkohol	1'540	1'75	+ 191	— 184	+ 4	+ 371
Orthobromtoluol . . .	1'555	1'57	+ 202	— 205	+ 9	+ 398

Quellungsgrad q des imbibierten Fadens angegeben. Spalte c enthält die tatsächlich (für Natriumlicht) beobachtete Doppelbrechung des imbibierten Fadens. Die Werte schwanken außerordentlich von Flüssigkeit zu Flüssigkeit und lassen sich nicht, wie es Gleichung (2) verlangt, als die Summe von Eigendoppelbrechung $f_e \cdot E \cdot q$ und Stäbchendoppelbrechung $f_s \cdot S$ (Spalte d und e) darstellen.

In der letzten Spalte f ist die Differenz der beobachteten Doppelbrechung (Spalte c) und der nach (2) berechneten ($d + e$) angeführt; sie kann offensichtlich sowohl positiv wie negativ sein und hat oft dieselbe Größenordnung wie die Eigendoppelbrechung. Wir haben diese Differenz mit $f_a \cdot A'$ bezeichnet; sie stellt ein Zusatzglied dar, mit dem Gleichung (2) zu erweitern ist, um den tatsächlichen Verhältnissen gerecht zu werden. Es sei hier noch erwähnt, daß die Reihenfolge, in welcher die Imbibitionen stattfinden, keinen Einfluß auf das Ergebnis hat.

Die gefundenen Erscheinungen erinnern stark an die, welche HERMANS und PLATZEK¹⁾ für den Fall der Hydratcellulose bei Imbibition mit Äthylenbromid und Benzylalkohol erwähnen. Allein die Erscheinungen sind bei der Nitrocellulose viel deutlicher. Schon viel früher hat NEUBERT²⁾ Doppelbrechungsänderungen in Cellodion- und

¹⁾ P. H. HERMANS und P. PLATZEK, loc. cit.

²⁾ H. NEUBERT. Kolloid-

Cellulosegelelen aufgefunden, die auftreten, wenn diese Gele in ein Farbstoffbad gelegt werden. MÖHRING¹⁾ berichtet ebenfalls über anomale Doppelbrechung bei Gelen, nämlich im Fall von Mischungen von Gelatine und *m*-Kresol.

Die Hypothese liegt auf der Hand, daß die gefundenen Doppelbrechungserscheinungen durch eine Orientierung der Flüssigkeitsmoleküle unter dem Einfluß der Nitrocelluloseketten verursacht werden. MÖHRING (loc. cit.) gibt eine ähnliche Deutung für die anomale Doppelbrechung: er nimmt eine Orientierung der *m*-Kresolmoleküle im Gelatinegel an. NEUBERT (loc. cit.) spricht von optisch und räumlich anisotropen, orientiert eingelagerten Farbstoffteilchen.

Prinzipiell verschieden von der hier beschriebenen Doppelbrechung sind die Doppelbrechungserscheinungen, welche WÄCHTLER²⁾ und nach ihm DERKSEN, KATZ, HESS und TROGUS³⁾ bei Gemischen von Nitrocellulose mit Campher oder anderen Gelatinierungsmitteln beobachteten. Bei diesen Untersuchungen handelt es sich ja um Stoffe, welche typische Additionsverbindungen mit der Nitrocellulose bilden: die Nitrocellulose quillt in denselben auf und röntgenographisch findet man Gitteränderungen. Ganz anders ist die Sachlage in unserem Fall. Wie schon gesagt, übt keine der benutzten Imbibitionsflüssigkeiten auch nur die geringste quellende Wirkung auf die Nitrocellulose aus, und die neue Doppelbrechung tritt bei Imbibition mit jeder beliebigen Flüssigkeit auf.

Eine besondere Stellung nehmen in der Tabelle Benzol und seine Derivate ein. Der Benzolkern hat offensichtlich immer, wenn das Molekül in das orientierte Nitrocellulosegel gebracht wird, eine stark positive Doppelbrechung $f_{\parallel} \cdot A'$ zur Folge. Wenn die Benzolmoleküle mit ihrer Ringebene parallel zur Längachse der Kettenmoleküle orientiert werden, kann man auf Grund der bekannten Hauptpolarisierbarkeiten des Benzolmoleküls tatsächlich das Entstehen einer positiven Doppelbrechung erwarten. Man muß aber stets bedenken, daß es zweifelsohne außerdem eine Wechselwirkung zwischen Nitrocellulosemolekülgliedern und angelagerten Benzolmolekülen geben wird, die eine Änderung des Polarisierbarkeitsellipsoids, also der „Eigendoppelbrechung“ beider Molekülararten ergibt.

¹⁾ A. MÖHRING, loc. cit. ²⁾ M. WÄCHTLER, loc. cit. ³⁾ J. C. DERKSEN, J. R. KATZ, K. HESS und C. TROGUS, Z. physik. Chem. (A) 149 (1930) 371; 151 (1930) 172.

Aus dem obenstehenden geht hervor, daß zur richtigen Beschreibung der Doppelbrechungsverhältnisse in einem imbibitierten Faden die Formel (2) einer Erweiterung bedarf. Es gilt im allgemeinen Fall:

$$n_a - n_0 = \frac{f_e \cdot E}{q} + f_s \cdot S + f_a \cdot A'. \quad (3)$$

Trotz des im Zusatzglied $f_a \cdot A'$ seinen Ausdruck findenden, von der chemischen Eigenart des Imbibitionsmittels abhängigen anomalen Doppelbrechungsanteils liegen in der Literatur glatte Doppelbrechungskurven vor, die bei Nitrocellulosegelen erhalten worden sind (AMBRONN, WÄCHTLER). Tatsächlich war es auch in unserem Fall möglich schöne Kurven zu erhalten, die qualitativ der WIENERSchen Theorie entsprachen; die einzige Bedingung hierfür war die richtige Wahl der Imbibitionsflüssigkeiten. Imbibiert man den Faden mit einer Reihe aliphatischer Alkohole oder mit einer Reihe Mischungen zweier Komponenten in verschiedenen Verhältnissen (äthylalkoholische Lösungen von Kaliumquecksilberjodid), so bekommt man tatsächlich glatte Kurven¹⁾. Für jede Imbibitionsflüssigkeit ist die Gesamtdoppelbrechung dann gemäß Formel (3) aus Eigendoppelbrechung und Stäbchendoppelbrechung nebst dem Anteil $f_a \cdot A'$ zusammengesetzt. Man muß das Entstehen glatter „WIENERScher“ Kurven wohl dadurch erklären, daß bei Imbibition mit Gemischen stetig verändernder Zusammensetzung der Wert von $f_a \cdot A'$ sich stetig mit dem Mischungsverhältnis der Komponenten ändern wird und dies auch bei Imbibition mit z. B. einer homologen Reihe von Alkoholen der Fall sein kann. Aus der Tabelle geht ja hervor, daß chemisch verwandte Imbibitionsmittel für einen bestimmten Faden nahezu den gleichen Wert von $f_a \cdot A'$ ergeben. Es sei an dieser Stelle noch an eine Arbeit von FREY-WYSSLING²⁾ erinnert, in welcher dieser Autor aus der Neigung verschiedener in der Literatur vorliegenden Stäbchendoppelbrechungskurven auf eine gegenseitige Wechselwirkung zwischen Gerüstsubstanz und Imbibitionsmittel schließt. Eine dergleiche Neigung kann nun im Falle der Imbibition mit Gliedern einer homologen Reihe oder mit abgestuften Gemischen ungezwungen durch eine gesetzmäßige Änderung der Doppelbrechung $f_a \cdot A'$ der Imbibitionsflüssigkeiten mit ihrem Brechungsindex erklärt werden.

¹⁾ Die betreffenden Daten werden an anderer Stelle veröffentlicht werden. Siehe auch D. VERMAAS, Diss. Utrecht 1941. ²⁾ A. FREY-WYSSLING, Kolloid-Z. 90 (1940) 33.

3. Die Doppelbrechung der orientierten Flüssigkeit in ihrer Abhängigkeit vom Quellungsgrad.

Es ist von vornherein zu erwarten, daß die neue Doppelbrechung eine Funktion des Quellungsgrades sein wird. In Abb. 1 ist für Toluol

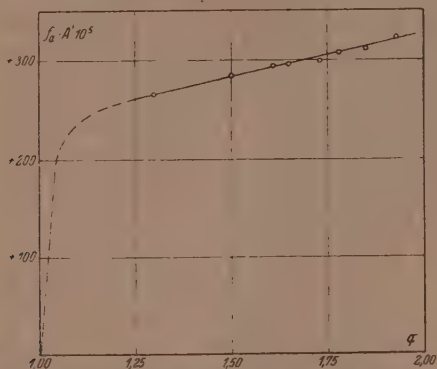


Abb. 1. Doppelbrechung $f_a \cdot A'$ in Toluol in Funktion des Quellungsgrades.

$f_a \cdot A'$ für einen Faden, der in 83.3 Volum-% Alkohol + 16.7 Volum-% Aceton um 125% gedehnt, sodann entspannt worden war, gegen q

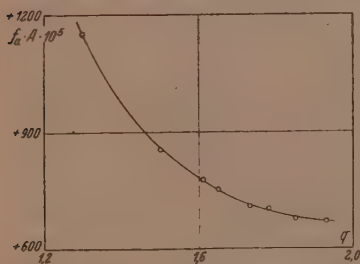


Abb. 2. $f_a \cdot A = \frac{q}{q-1} \cdot f_a \cdot A'$ in Funktion des Quellungsgrades (Imbibition mit Toluol).

aufgetragen worden. Ein Teil wurde wieder getrocknet und an diesem wurde die Eigendoppelbrechung bestimmt: $f_e \cdot E = -226 \cdot 10^{-5}$. Der andere Teil wurde in der bekannten Weise mit Toluol imbibiert. Wir bestimmten die Gesamtdoppelbrechung ($\eta_a - \eta_0$) und q und errechneten unter Vernachlässigung der bloß geringen Stäbchendoppelbrechung den Wert $f_a \cdot A'$.

Durch schrittweises Erwärmen des Fadenstückchens in Toluol auf eine jeweils höhere Temperatur gelingt es, den Quellungsgrad stufenweise herabzusetzen, ohne daß sich die Orientierung merklich

verändert. Jedesmal wurden nach Abkühlen auf Zimmertemperatur die Doppelbrechung und der Quellungsgrad bestimmt.

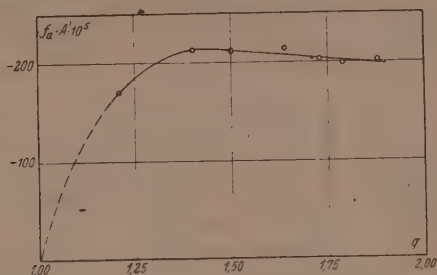


Abb. 3. Doppelbrechung $f_a \cdot A'$ in Tetrachloräthan in Funktion des Quellungsgrades.

Aus dem Experiment geht hervor, daß in Toluol als Imbibitionsflüssigkeit $f_a \cdot A'$ zwischen $q = 1.30$ und $q = 1.93$ sich fast linear mit q ändert. Die Abhängigkeit ist aber nicht stark. Unterhalb $q = 1.3$ muß die Kurve irgendwo schnell abfallen, denn für $q = 1.0$ muß $f_a \cdot A' = 0$ sein. Die langsame Zunahme oberhalb $q = 1.3$ bedeutet, daß nicht alle im Gel anwesenden Toluolmoleküle zur Doppelbrechung beitragen. Deutlicher geht dies hervor, wenn wir $f_a \cdot A'$ umrechnen auf den Wert, den diese Größe haben würde in einem System aus 100% Toluol, in welchem aber die Orientierung der Moleküle durch dieselbe Orientierungsfunktion gegeben wird, wie sie im Nitrocellulosegel bei den verschiedenen Quellungsgraden vorhanden ist. Wir finden diesen Wert einfach durch Multiplikation

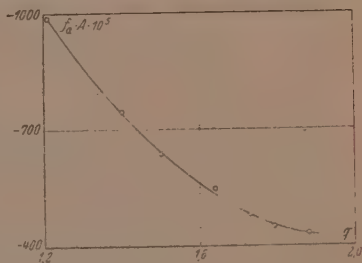


Abb. 4. $f_a \cdot A = \frac{q}{q-1} \cdot f_a \cdot A'$ in Funktion des Quellungsgrades (Imbibition mit Tetrachloräthan).

jedes Wertes von $f_a \cdot A'$ aus Abb. 1 mit dem zugehörigen Wert von $q/(q-1)$. Wir nennen das Produkt $f_a \cdot A$. In Abb. 2 ist es gegen q aufgetragen worden. Der Beitrag zur Doppelbrechung pro Toluolmolekül steigt nun beinahe bis zum doppelten Wert an, wenn q von

1'93 bis 1'30 sinkt. Für Tetrachloräthan als Imbibitionsflüssigkeit bestimmten wir gleichfalls $f_a \cdot A'$ und $f_a \cdot A$ in ihrer Abhängigkeit vom Quellungsgrad q (Abb. 3 und 4). Die Doppelbrechung ist hier negativ, die Kurve für $f_a \cdot A$ hat jedoch wieder dasselbe Aussehen wie diejenige für Toluol.

4. Schlußbemerkungen.

Alles deutet darauf hin, daß, wie schon gesagt, die neue Doppelbrechung ihren Ursprung in der Orientierung der Moleküle der Imbibitionsflüssigkeit unter dem Einfluß der Nitrocellulosekettenmoleküle findet. Es ist aber sehr unwahrscheinlich, daß die benutzten Imbibitionsmittel in die kristallisierten Bereiche des Gels durchdringen können, weil sie an sich gar keine quellende Wirkung ausüben. Die Doppelbrechungserscheinungen haben also ihren Sitz in den inneren Kapillarräumen des Gels, man kann auch sagen: an der inneren Oberfläche desselben. Im heutigen Bilde dieser (Gele¹) bedeutet dies aber, daß die Orientierungserscheinungen der Flüssigkeitsmoleküle unter dem Einfluß der Nitrocelluloseketten sich vornehmlich in den amorphen Bereichen des Gels, welche ja den größten Teil dieser inneren Oberfläche bilden, abspielen werden.

Wir schlagen vor, die neue Doppelbrechungsart ihrem Ursprung gemäß mit dem Namen „Adsorptionsdoppelbrechung“ zu bezeichnen.

Aus den Abb. 2 und 4 geht die wichtige Tatsache hervor, daß schon bei relativ niedrigen Quellungsgraden lange nicht alle Flüssigkeitsmoleküle orientiert sind. Diese müssen sich also in Hohlräumen befinden, deren Abmessungen relativ groß sind in Vergleich zum Moleküldurchmesser, während offenbar nur die unmittelbar an der inneren Oberfläche gebundenen Flüssigkeitsmoleküle orientiert sind. Die Orientierung pflanzt sich also nicht weit in der Flüssigkeit fort. Bei sinkendem Quellungsgrad werden die Hohlräume kleiner und die Beiträge zur Doppelbrechung pro Molekül größer: der relative Anteil der unmittelbar an die Nitrocellulosemoleküle angelagerten Flüssigkeitsmoleküle nimmt zu. Es muß auf dieser Grundlage prinzipiell möglich sein, aus dem Wert von $f_a \cdot A$ bei sehr niedrigen Quellungsgraden Aufschluß hinsichtlich des Mengenverhältnisses amorph:kristallin im Gel zu erhalten. Allerdings müßte dann die Auswirkung der

¹) Siehe für die heutigen Anschauungen über die Gelstruktur z. P. O. KRATKY, Angew. Chem. 53 (1940) 153. Z. physik. Chem. (B) 50 (1941) 255.

gegenseitigen Beeinflussung auf die Polarisierbarkeiten der Moleküle bekannt sein, was leider nicht der Fall ist.

Es ist aber wohl möglich, aus der Veränderung der Adsorptionsdoppelbrechung mit dem Dehnungsgrad, in Zusammenhang mit derjenigen der Eigen- und Stäbchendoppelbrechung, wichtige Schlüsse hinsichtlich des Deformationsmechanismus der Gele zu ziehen. Hierüber wird in einer nächsten Arbeit berichtet werden.

Wir danken an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. H. R. KRUYT, Utrecht und Herrn Dr. Ir. P. H. HERMANS, Breda-Ginneken, für das ständig entgegengebrachte Interesse und die sehr wesentliche Unterstützung beim Zustandebringen dieser Arbeit.

Utrecht, VAN 'T HOFF-Laboratorium der Reichsuniversität.

Die Dehnung der amorphen Bereiche bei affiner Verzerrung eines micellaren Netzes¹⁾.

Von

B. Baule und O. Kratky.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 12. 3. 42.)

In einer vorhergehenden Mitteilung wurde gezeigt, daß der aus der Theorie der affinen Verzerrung folgende Orientierungsverlauf bei der Dehnung von isotropen Hydratcellulosefäden (HERMANS-Fäden) tatsächlich zutrifft. Nimmt man gleichzeitig an, daß aufeinanderfolgende Micellen netzartig miteinander verhängt sind, so folgt daraus, daß im Verlauf der Dehnung eine Streckung der die Micellen verbindenden Zwischenbereiche stattfindet. Die Größe dieser Streckung wird berechnet I. unter der Annahme eines inneren Spannungsausgleiches, in dem Sinne, daß alle Scharniere gleichmäßig gestreckt werden und II. unter der Annahme, daß auch in kleinsten Bereichen die Verzerrung streng affin erfolgt.

In der vorhergehenden Mitteilung dieser Reihe²⁾ wurde untersucht, in welcher Weise sich bei der Deformation eines micellaren Systems die langgestreckten blättchenförmigen Micellen in die Dehnungsrichtung hineindrehen. Es konnte gezeigt werden, daß die Vorstellung einer affinen Verzerrung des Raumes, in welchen wir uns die Micellen eingebettet denken, zu einer Theorie führt, welche die röntgenographischen Versuchsergebnisse durchaus befriedigend wiedergibt. Eine solche affine Verzerrung bedingt aber, daß zwei hintereinander liegende Micellen sich bei der Dehnung nähern bzw. entfernen, je nachdem, ob sie einen großen oder kleinen Winkel mit der Dehnungsrichtung einschließen. Da im Verlaufe der Dehnung ein immer weitergehendes Hineindrehen in die Dehnungsrichtung erfolgt, wird schließlich im Mittel ein Voneinander-Abdrücken der aufeinanderfolgenden Micellen zustande kommen.

Nun sollten aber im Sinne der Netztheorie aufeinanderfolgende Micellen durch gemeinsame Fadenmoleküle miteinander verhängt sein. Eine solche Vorstellung führt dann notwendig zur Konsequenz, daß die verbindenden amorphen Zwischenbereiche bei der Deformation

¹⁾ X. Mitt. der Reihe: Über den micellaren Aufbau und die Deformationsvorgänge bei Faserstoffen. ²⁾ IX. Mitt.: B. BAULE, O. KRATKY und R. TREER, Z. physik. Chem. (B) **50** (1941) 255.

gestaucht bzw. gestreckt werden. In Ergänzung der Ausführungen der vorhergehenden Mitteilungen wollen wir nun die Frage näher untersuchen, wie groß, in Abhängigkeit von der Deformation, diese Dehnungen bzw. Stauchungen sind. Zur Lösung der Aufgabe sind zwei Wege beschritten worden.

I. Berechnung für den Fall eines inneren Ausgleichs.

Zur besseren Veranschaulichung soll zunächst der Fall besprochen werden, daß das Objekt eine ebene Struktur — Ringfaserstruktur — besitzt, d. h. im Ausgangsobjekt alle Micellachsen in einer Ebene liegen.

Wir denken uns nun im ungedehnten Faden alle Micellen zu einer Kette von der Länge πr aneinander gefügt. Da alle Richtungen der Ebene gleich häufig vertreten sein sollen, so können wir durch die Wahl einer entsprechenden Aufeinanderfolge erreichen, daß die Kette die Form eines Halbkreises besitzt. Durch die Dehnung des Fadens auf einen Dehnungsgrad v entsteht eine gewisse Häufung der Micellen um die Dehnungsrichtung, die aus der Theorie der affinen Verzerrung berechenbar ist. Wir können nun durch Dehnung den Halbkreis so deformieren, daß seine Bogenelemente eine entsprechende Richtungsmannigfaltigkeit aufweisen. Wenn dabei die Verbindungen zwischen den Micellen als nur flexibel jedoch undehnbar angenommen werden, so muß der durch Deformation des Halbkreises entstandene Linienzug die gleiche Länge wie der Halbkreis besitzen. Über die Längenerstreckung in der Dehnungsrichtung können wir aber nicht mehr verfügen, denn wir mußten die Bogenelemente des ursprünglichen Halbkreises in ganz bestimmter Weise verdrehen, nämlich so, daß die aus der Theorie der affinen Verzerrung folgende vorausberechnete Richtungsverteilung vorliegt. Bezeichnen wir die so festgestellte relative Auseinanderzerrung des Linienzuges in der Dehnungsrichtung mit s , so beträgt seine Längenerstreckung $2rs$. Die Dehnung v soll aber den ursprünglichen Halbkreis von der Längenerstreckung $2r$ auf eine Längenerstreckung $2rv$ bringen. Wie die Rechnung zeigt, ist aber im allgemeinen:

$$2rv > 2rs \quad \text{bzw.} \quad v > s,$$

d. h. wenn wir einen Dehnungsgrad v realisieren und gleichzeitig die von der Theorie der affinen Verzerrung verlangte Richtungsverteilung erfüllen, so genügt es nicht, den mit flexiblen aber undehnbaren

Scharnieren verbunden gedachten Micellen ihre entsprechende neue Richtung zu geben. Wir müssen zusätzlich noch eine Dehnung vornehmen, d. h. die starr gedachten Micellen voneinander entfernen. Der Betrag, um welchen wir also die Kette auseinanderzerren müssen, ist durch $\sigma = v/s$ gegeben. Der Wert dieses Quotienten ist jedenfalls ein Maß für die mittlere Zerrung der die Micellen verbindenden Scharniere. Um wieviel dabei die Scharniere wirklich gestreckt werden, läßt sich aber nicht ohne weiteres sagen, denn man kennt nicht das Längenverhältnis von Kettenglied und Scharnier. Wir können das Ergebnis am besten so formulieren, daß jedes Kettenglied einschließlich eines Scharniers im Mittel um den Faktor σ verlängert wird.

Tatsächlich interessiert uns nicht der zweidimensionale Fall. Die in den vorhergehenden Arbeiten untersuchten Fäden enthielten im Ausgangszustand vielmehr eine Mannigfaltigkeit aller Micellrichtungen des Raumes. Für diesen dreidimensionalen Fall wurde im Anhang im einzelnen die Rechnung durchgeführt. Sie ergab die folgende Tabelle 1, welche die mittlere Verlängerung des einzelnen Kettengliedes bei verschiedenen Dehnungsgraden wiedergibt:

Tabelle 1.

v	s	$\sigma = v/s$
1	1	1
1'5	1'3	1'15
2	1'5	1'33
2'5	1'6	1'56
3	1'7	1'76
⋮	⋮	⋮
∞	2	∞

Bei einer Dehnung eines Präparates auf seine doppelte Länge ($v=2$) würde zur Erzielung der aus dem Mechanismus der affinen Verzerrung vorgeschriebenen Lagenmannigfaltigkeit eine Streckung der Kette in der Dehnungsrichtung um 50 % ($s=1'5$) erforderlich sein. Die fehlenden 33 % von 1'5 auf 2 müssen in einer Auseinanderzerrung der Scharniere, in denen die Kristallite zusammenhängen, gesucht werden, derart, daß die ganze Kette um ein Drittel länger wird. Bei einer Dehnung des Präparates auf die dreifache Länge ($v=3$, $s=1'7$) müßte eine durchschnittliche Auseinanderzerrung der Kette auf die 1'76fache Länge, d. h. um 76 % angenommen werden.

II. Berechnung für den Fall streng affiner Verzerrung, auch in kleinsten Bereichen.

Die Vorgänge bei der affinen Verzerrung kann man sich auch so klar machen, daß man jeder Micelle derart ein Parallelepipiped umschreibt, daß die Längsachse der Micelle die Diagonale bildet. Bei einer nun erfolgenden volumtreuen Deformation v geht das Parallelepipiped in ein um den Faktor v längeres und um \sqrt{v} schmäleres über. Die Micelle macht die Deformation insofern mit, als ihre Längsrichtung stets mit der Diagonale in Deckung bleibt.

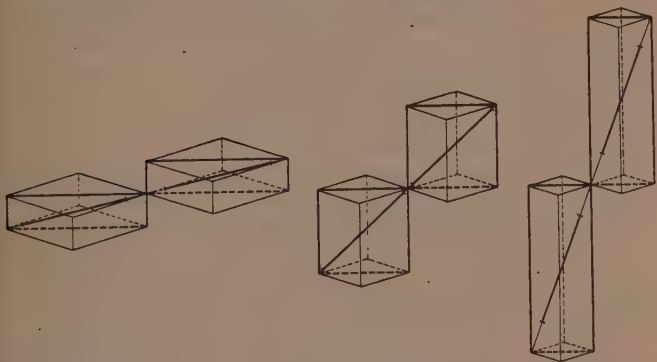


Abb. 1. Änderung von Richtung und Mittelpunktsabstand zweier aufeinanderfolgender Micellen bei affiner Verzerrung.

Betrachten wir jetzt zwei aufeinanderfolgende Micellen, welchen wir je ein Parallelepipiped umschrieben haben (Abb. 1). Bei einer nun erfolgenden Deformation ändert sich ihr Mittelpunktsabstand im allgemeinen, und zwar findet, solange die Winkel mit der Dehnungsrichtung groß sind, eine Verkürzung statt, wenn sie kleiner werden, dagegen eine Vergrößerung. Da aufeinanderfolgende Micellen gemäß der Vorstellung von der Netzstruktur zusammenhängen, so ist mit einer solchen Verkürzung bzw. Verlängerung eine Stauchung bzw. Streckung des die Verbindung herstellenden Zwischenbereiches bedingt. Wir können nun für jeden Dehnungsvorgang über alle Streckungen und Stauchungen mitteln und erhalten auch auf diesem Wege eine mittlere Streckung der Zwischenbereiche (Tabelle 2). Im Anhang ist die Rechnung im einzelnen durchgeführt. Wie der Vergleich von

Tabelle 2.

v	σ
1	1
1'5	1'07
2	1'23
3	1'55
⋮	⋮
∞	∞

Tabelle 1 und 2 zeigt, liegen die Werte jetzt etwas niedriger als bei der unter I durchgeführten Berechnungsweise. Es liegt dies daran, daß die Verlängerung eines einzelnen Kettengliedes um so mehr für die Gesamtverlängerung der Kette ins Gewicht fällt, je kleiner ihr Winkel mit der Dehnungsrichtung ist. (In diese Länge geht ja der Cosinus jedes einzelnen Kettengliedes ein.) Nun wird bei einer affinen Verzerrung ein Kettenglied um so mehr gedehnt, je kleiner sein Winkel α mit der Dehnungsrichtung ist. Man erkennt an Abb. 1 anschaulich, daß bei großem α sogar eine Stauchung eintritt, bei mittlerem keine Längenänderung und schließlich bei abnehmendem α wachsend eine Streckung, die im Grenzfall von $\alpha = 0$ dem Dehnungsgrad entspricht. Der mittlere Wert der Streckung, welcher zu einer bestimmten Gesamtverlängerung erforderlich ist, ergibt sich daher kleiner, als wenn alle Kettenglieder gleichmäßig gestreckt werden.

Dieser Sachverhalt bedeutet physikalisch ausgedrückt: Wenn wir annehmen, daß die affine Verzerrung auch in kleinsten Bereichen streng realisiert ist, dann wird das arithmetische Mittel der Streckung in Abhängigkeit von der Dehnung durch Tabelle 2 gegeben. Erfolgt jedoch ein innerer Ausgleich, derart, daß bei einer bestimmten Dehnung alle Kettenglieder die gleiche Streckung erfahren, dann sind die Zahlen von Tabelle 1 maßgeblich.

Durch diese Ergebnisse erhalten die Erörterungen der vorhergehenden Mitteilung¹⁾ über die Grenzen der Dehnbarkeit bei trockenen und bei hochgequollenen Fäden eine streng quantitative Unterlage.

Anhang.

Bei der Zusammenfassung der Micellen (= Kristallite) zu Ketten in dem im allgemeinen Teil besprochenen Sinn wollen wir jeder Kette soviel Glieder zuschreiben, wie wir Richtungspunkte auf einer Halb-

¹⁾ B. BAULE, O. KRATKY und R. TREER, loc. cit., S. 280 bis 282.

kugel markieren, sagen wir $2\pi n$. Die Richtungsverteilung dieser aneinandergereihten Kristallite entspreche der Richtungsverteilung, wie wir sie unter der Voraussetzung einer affinen Deformation des umgebenden Mediums gefunden haben, und zwar derart, daß jedem Richtungspunkt auf der Einheitshalbkugel ein entsprechend gerichtetes Kettenglied entspricht, wodurch zugleich eine Rückläufigkeit der Kette ausgeschlossen wird.

Die Erstreckung der Kristallitkette in einer ausgezeichneten Richtung, z. B. der Dehnungsrichtung, ist gleich der Summe der Projektionen der einzelnen Glieder in diese Richtung. Da sich bei einer Dehnung die Richtungsverteilung verändert, so verändert sich damit auch die Erstreckung der Kette in der Dehnungsrichtung.

Die Dehnungsrichtung werde mit z bezeichnet, dann gibt es vor der Dehnung in jeder Halbkugelzone der Richtungskugel von der Höhe dz genau $2\pi Ndz$ Richtungs-Repräsentationspunkte, weil $2\pi R dz$ der Flächeninhalt einer Kugelzone von der Höhe dz ist. Nimmt man nun eine affine Deformation vor, derart, daß jede Länge im dehnbaren Medium in der z -Richtung v -fach und jede Länge senkrecht dazu, also in der x - und y -Richtung u -fach wird ($u = 1/v$ bedeutet volumtreue Verzerrung), daß also zwischen einem dehnbaren Vektor \mathbf{x} vor der Dehnung (vom Nullpunkt zum Punkt (x, y, z) der Einheitskugel) und dem Vektor $\mathbf{\bar{x}}$, in den er bei der Dehnung übergeführt wird, die Beziehung besteht:

$$\mathbf{\bar{x}} = \begin{pmatrix} ux \\ uy \\ vz \end{pmatrix}, \quad (1)$$

so bekommen wir die Richtung dieses letzteren Vektors, festgelegt durch einen Punkt \mathbf{x}^* auf der Einheitskugel, indem wir durch seinen absoluten Betrag, d. h. durch

$$\bar{x} = \sqrt{u^2(x^2 + y^2) + v^2 z^2} = u \sqrt{1 + \left[\left(\frac{v}{u}\right)^2 - 1\right] z^2} \quad (2)$$

dividieren. Es wird somit

$$\mathbf{x}^* = \frac{1}{u \sqrt{1 + \left[\left(\frac{v}{u}\right)^2 - 1\right] z^2}} \begin{pmatrix} ux \\ uy \\ vz \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{1 + \left[\left(\frac{v}{u}\right)^2 - 1\right] z^2}} \begin{pmatrix} x \\ y \\ v u z \end{pmatrix} \quad (3)$$

Wie schon erwähnt, bedeutet $u = 1/\sqrt{v}$ volumtreue Dehnung. $u > 1/\sqrt{v}$ bedeutet Entquellung (des der Dehnung unterworfenen Fadens) im Verlauf der Dehnung, während $u < 1/\sqrt{v}$ Wasseraufnahme im Verlauf der Dehnung bedeutet.

Da bei der angenommenen Deformation (u, u, v) das Volumen 1 des Einheitswürfels in $u^2 \cdot v$ übergeführt wird, so ändert sich bei dieser Deformation der Quellungsgrad von 1 auf $u^2 \cdot v$, so daß $u^2 v : 1 = \text{Endvolumen} / \text{dividiert durch Anfangsvolumen} = \text{Quellungsgrad nach der Dehnung} / \text{dividiert durch Quellungsgrad vor der Dehnung} = Q_2 : Q_1$ ist. Wenn man letzteres Verhältnis kennt, so kann man das zum v gehörige u daraus ausrechnen:

$$u = \sqrt[3]{\frac{Q_2}{v Q_1}} \quad (4)$$

Es gilt somit für solche Fälle in der obigen Formel

$$v/u = v^{3/2} \sqrt{Q_1/Q_2}, \quad (5)$$

im Gegensatz von $v/u = v^{3/2}$ bei volumtreuer Dehnung.

Nunmehr zurück zu unserer eingangs gestellten Frage!

In jeder Zone von der Höhe dz der Halbkugel liegen vor der Dehnung $2\pi n dz$ Richtungspunkte. Da durch die Dehnung ein Punkt in der Höhe z über der Äquatorebene in einen Punkt in der Höhe

$$z^* = \frac{\frac{v}{u} z}{\sqrt{1 + \left[\left(\frac{v}{u}\right)^2 - 1\right] z^2}} \quad (6)$$

übergeführt wird, so liegen nach der Dehnung alle Punkte, die vor der Dehnung in einer Höhe zwischen z und $z + dz$ lagen, in einer Zone zwischen z^* und $z^* + dz^*$. Die Fläche dieser letzteren Zone ist $2\pi dz^*$, so daß die Flächendichte an Richtungspunkten in dieser Zone gleich

$$\frac{2\pi n dz}{2\pi dz^*} = n \frac{dz}{dz^*}$$

durch die Dehnung wird.

Nach (6) ist

$$z^{*2} \left\{ 1 + \left[\left(\frac{v}{u} \right)^2 - 1 \right] z^2 \right\} = \left(\frac{v}{u} \right)^2 z^2.$$

Daraus folgt

$$z = \frac{\frac{u}{v} z^*}{\sqrt{1 + \left[\left(\frac{u}{v} \right)^2 - 1 \right] z^{*2}}} \quad (7)$$

und

$$\frac{dz}{dz^*} = \frac{u/v}{\left\{ 1 + \left[\left(\frac{u}{v} \right)^2 - 1 \right] z^{*2} \right\}^{3/2}} \quad (8)$$

Nach einer Dehnung in der z -Richtung auf das v -fache, verbunden mit einer Änderung der zur z -Richtung senkrechten Ab-

stände auf das u -fache, ist somit die Anzahl der in der Zone zwischen z und $z + dz$ der Einheitskugel gelegenen Richtungspunkte

$$N(z)dz = \frac{2\pi n \frac{u}{v} dz}{\left\{1 + \left[\left(\frac{u}{v}\right)^2 - 1\right] z^2\right\}^{3/2}}.$$

Das ist auch die Anzahl der Kristallit-Kettenglieder, die eine in diese Zone fallende Richtung haben. Setzen wir die Länge eines einzelnen Kristallites der Kette gleich Eins, so ist seine Projektion in die Dehnungsrichtung gleich z , wenn sein Richtungsvektor die Einheitskugel in der Höhe z trifft. Summierung der z über alle Richtungen der Halbkugel liefert die Erstreckung der Kette in der Dehnungsrichtung bei der Dehnung v und Querdehnung u , d. h.

$$2\pi n \frac{u}{v} \int_0^1 \frac{z dz}{\left\{1 + \left[\left(\frac{u}{v}\right)^2 - 1\right] z^2\right\}^{3/2}}.$$

Vor Beginn der Dehnung ist $v = u = 1$. Für diesen Fall bekommt man

$$2\pi n \int_0^1 z dz = \pi n.$$

πn ist also die Erstreckung der aus $2\pi n$ Gliedern, jedes von der Länge Eins, bestehenden Kristallitkette vor der Dehnung in der Dehnungsrichtung und natürlich auch in jeder anderen Richtung. D. h. die Projektion einer Kette, deren Glieder über alle Richtungen gleichmäßig verteilt sind, ist in jeder Richtung gleich der halben Länge der Kette. Die relative Streckung, hervorgerufen durch die Dehnung, ist demnach:

$$\begin{aligned} s &= 2 \frac{u}{v} \int_0^1 \frac{z dz}{\left\{1 + \left[\left(\frac{u}{v}\right)^2 - 1\right] z^2\right\}^{3/2}} \\ &= \frac{2u \left[1 - \frac{v}{u}\right]}{v \left[1 - \left(\frac{u}{v}\right)^2\right]} \\ &= \frac{2}{1 + \frac{u}{v}}. \end{aligned} \tag{9}$$

Das ist also die Streckung, die eine in sich undeformable Kristallitkette in Richtung der Dehnung einzig und allein auf Grund der Lagenänderung ihrer Glieder erfährt.

Darin ist v die Dehnung des Präparates und u die mit der Dehnung verbundene Querdehnung (Kontraktion). Bei volumtreuer Dehnung, $u = 1/v$, ergibt sich daraus

$$s = \frac{2v^{3/2}}{v^{3/2} + 1}. \quad (10)$$

Falls die Dehnung mit einer Aufquellung oder Entquellung des Präparates verbunden ist, ist $v^{3/2}$ in der obigen Formel für die Streckung durch $v^{3/2} \sqrt{Q_1/Q_2}$ zu ersetzen, es ist dann also in diesem Falle

$$s = \frac{2v^{3/2} \sqrt{Q_1/Q_2}}{1 + v^{3/2} \sqrt{Q_1/Q_2}}.$$

Aus Tabelle 1 ersehen wir, um wieviel sich die Erstreckung einer Kette in der Dehnungsrichtung ändert, wenn das Präparat auf das v -fache volumtreu gedehnt wird. Der Unterschied zwischen s und v muß durch die Auseinanderzerrung der Kette in sich erklärt werden. Diese Auseinanderzerrung ist auf verschiedene Weise möglich. Es könnte jedes Glied der Kette und damit die ganze Kette auf das v/s -fache gedehnt werden, ohne daß an der Richtung der einzelnen Glieder etwas geändert wird. Das würde heißen, daß einem Auseinanderziehen der Kettenglieder in tangentieller Richtung (der Kette) weniger Widerstand entgegengesetzt wird als einer Lagenänderung der Tangenten der Kette. Die Richtungsverteilung der Kettenglieder würde also auch nach erfolgter Streckung genau der affinen Verzerrung entsprechen. Eine solche Kette wäre in sich ausgeglichen.

Eine zweite Möglichkeit wäre die: Jedes Kettenglied erfährt die Lagenänderung, die bei der affinen Verzerrung des Präparates seiner Richtung entspricht. Dann würden z. B. die Glieder, die in der Dehnungsrichtung liegen, eine Zerrung auf das v -fache, die Glieder aber, die quer dazu liegen, eine Verkürzung auf $1/v$ erfahren. Man bekommt auf diese Weise eine in sich inhomogene Kette, deren Gesamtlänge, wie wir sehen werden, kleiner ist als die auf die frühere Art gewonnene. Ein nachträglicher Dichteausgleich innerhalb der Kette wäre natürlich auch hier möglich, aber nur in der Weise, daß mehr querliegende Kettenglieder zu mehr längs liegenden Kettengliedern werden; d. h. es würde die durch die Dehnung hervorgerufene Orientierung der Kettenglieder durch den Spannungsausgleich innerhalb der Kette eine Steigerung erfahren.

Untersuchen wir nunmehr, welche Längenänderung der Kettenzug durch die affine Verzerrung erfährt!

Bezeichnen wir mit $\mathbf{x} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$ wieder einen Vektor, der vom Null-

punkt zu einem Punkt der Einheitskugel führt, also einen Vektor von der Länge Eins, so wird dieser Vektor bei der affinen Deformation über-

geführt in den Vektor $\mathbf{x} = \begin{pmatrix} ux \\ uy \\ vz \end{pmatrix}$, d. h. in einen Vektor von der Länge

$$|\bar{\mathbf{x}}| = \sqrt{u^2(x^2 + y^2) + v^2 z^2} = u \sqrt{1 + \left[\left(\frac{v}{u}\right)^2 - 1\right] z^2}.$$

Dies ist, da wir von einem Vektor der Länge Eins ausgegangen sind, zugleich die relative Längenänderung. Diese ist natürlich abhängig von der Ausgangslage, die ihrerseits durch z gekennzeichnet ist. Da bei Gleichverteilung über alle Richtungen in jeder Zone von der Höhe dz der Richtungskugel zwischen $z = 0$ und $z = 1$ gleichviele Lagen der Kettenglieder angenommen werden müssen, so ist die durchschnittliche Längens Streckung des Gliedes und damit der ganzen Kette

$$\sigma = \int_0^1 u \sqrt{1 + \left[\left(\frac{v}{u}\right)^2 - 1\right] z^2} dz.$$

Die Ausrechnung dieses Integrals liefert

$$\sigma = \frac{l}{l_0} = \frac{u}{2} \left\{ \frac{\text{Arsin} \sqrt{\left(\frac{v}{u}\right)^2 - 1}}{\sqrt{\left(\frac{v}{u}\right)^2 - 1}} + \frac{v}{u} \right\}.$$

Für volumtreue Dehnung wird $u = 1/\sqrt{v}$ und damit

$$\sigma = \frac{1}{2\sqrt{v}} \left\{ \frac{\text{Arsin} \sqrt{v^3 - 1}}{\sqrt{v^3 - 1}} + v^{3/2} \right\}.$$

Die Kettenlänge wird auf das σ -fache auseinandergezerrt. Wie die Tabelle 2 lehrt, wird hiernach bei einer Dehnung des Präparates auf die doppelte Länge die Kette selbst nur um 23% auseinander-gereckt, bei einer Dehnung auf die dreifache Länge aber nur 55%. Wie nicht anders zu erwarten, liegen diese Zahlen nicht unbeträchtlich unter den σ -Werten der Tabelle 1, die wir unter der Voraus-
setzung einer gleichmäßigen Streckung aller Kettenglieder erhielten.

Eine Variante dieser Rechnung ist in der Weise möglich, daß man für die durchschnittliche Längenzerrung die quadratisch ge-mittelte Längenzerrung nimmt. Es ist diese Art der Mittelung zwar

weniger genau, aber als bequeme Überslagsrechnung meist ausreichend. Man findet so

$$\sigma^2 = \overline{x^2} = u^2 \int_0^1 \left\{ 1 + \left[\left(\frac{v}{u} \right)^2 - 1 \right] z^2 \right\} dz = \frac{u^2}{2} \left\{ 2 + \left(\frac{v}{u} \right)^2 \right\}.$$

Man erhält dann

$$\sigma = \sqrt{\frac{2u^2 + v^2}{3}}$$

und im Falle $u = 1/\sqrt{v}$ wird

$$\sigma = \sqrt{\frac{2 + v^3}{3v}}.$$

Das Ergebnis ist ähnlich dem früheren. Da indes die Ermittlung der durchschnittlichen Längenzerrung physikalisch richtiger scheint, soll dem in Tabelle 2 niedergelegten Ergebnis der Vorzug gegenüber Tabelle 3 eingeräumt werden.

Tabelle 3.

v	σ
1	1
1'5	1'09
2	1'29
3	1'8
⋮	⋮
∞	∞

Herrn Prof. Dr. P. A. THIESSEN sagen wir für sein Interesse und die Ermöglichung dieser Untersuchung unseren ergebensten Dank!

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie
und Elektrochemie in Berlin-Dahlem.

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 136: Stickstoffkörper XXIV: Alkylnitrate.

Von

Hildegard Wittek.

(Mit 2 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 30. 3. 42.)

Es werden für einige Alkylnitrate $R \cdot O \cdot NO_2$ (mit $R = CH_3$, C_2H_5 , C_3H_7 *n* und *i*, C_4H_9 *n* und *i*) die RAMAN-Spektren mit großer Dispersion aufgenommen und die Polarisationsverhältnisse bestimmt. Aus den Eigenschaften der Spektren wird geschlossen, daß sowohl die Gruppe $C \cdot NO_2$ in den Nitroalkylen als die Gruppe $O \cdot NO_2$ in den Alkylnitraten eben gebaut ist. Die Bindungen der NO_2 -Gruppe sind ausgeglichen und ununterscheidbar; ihre elastische Festigkeit ist in den Nitrokörpern und Nitraten nur wenig verschieden, wogegen der Valenzwinkel der NO_2 -Gruppe in den Nitraten um 10 bis 15 größer ist. Diese Schlüsse stehen zum Teil in Widerspruch mit den Aussagen, die kürzlich ROGOWSKI aus Elektronenbeugungsmessungen an dampfförmigem Nitromethan und Methylnitrat abgeleitet hat.

In Fortsetzung der Untersuchungen¹⁾ über Stoffe mit NO_2 -Gruppe wurden die RAMAN-Spektren der niederen Alkylnitrate mit großer Dispersion aufgenommen und die Polarisationsverhältnisse bestimmt. Diese Messungen waren schon weit vorgeschritten, als mir eine Veröffentlichung von LECOMTE-MATHIEU²⁾ zu Gesicht kam, in der ähnliche Beobachtungen an Methylnitrat mitgeteilt und an höheren Homologen angekündigt werden. Doch wird es bei der Wichtigkeit, die der Analyse einfacher organischer Stoffe und damit der experimentellen Sicherung aller ihrer Grundlagen zukommt, nicht überflüssig sein, wenn insbesondere die heiklen Polarisationsmessungen von verschiedenen Beobachtern durchgeführt werden; überdies liegen Aufnahmen mit großer Dispersion meines Wissens noch nicht vor.

Experimentelles.

1. Methylnitrat $H_3C \cdot O \cdot NO_2$. Herstellung nach BEILSTEIN aus Methylalkohol, Salpetersäure und salpetersaurem Harnstoff; der noch viel Alkohol enthaltende Ester wurde mit $CaCl_2$ geschüttelt, die Esterschicht im Scheidetrichter abgetrennt und mit $CaCl_2$ getrocknet. Dreimalige Destillation. Kp_{760} 64.4 bis 65° (Lit. 65°); $n_{D,17}$ 1.3760.

¹⁾ H. WITTEK, Z. physik. Chem. (B) 51 (1942) 103 und 187. ²⁾ J. LECOMTE und J. P. MATHIEU, C. R. Acad. Sci. Paris 213 (1941) 721.

Aufnahmen mit großer Dispersion: A 120, m. F., $t = 48$; A 121, o. F., $t = 48$; Ugd s., Sp st.; $n = 54$. Das Messungsergebnis ist in Tabelle 1 den Beobachtungen von DADIEU-JELE-KOHLRAUSCH¹⁾ (D.J.K.), MÉDARD²⁾ (MÉD.), LECOMTE-MATHIEU³⁾ (L.M.), welche letztere auch das ultrarote Absorptionsspektrum (drittletzte Spalte) und die Depolarisationsfaktoren q (vorletzte Spalte) bestimmten, gegenübergestellt. Auf die wenig vollständigen Angaben von THATTE-GANESAN⁴⁾ wird hier und später nicht weiter eingegangen. Die Einzelheiten über die hier angestellten q -Bestimmungen sind aus Tabelle 2 zu entnehmen. Die Übereinstimmung mit dem Befund von L.M. (vgl. die letzten Spalten in Tabelle 1) ist hinreichend; nur bei der schwachen Linie Nr. 8 besteht ein ernsthafterer Widerspruch. Auch die gemessenen Frequenzwerte passen gut genug zusammen, um das ganze Spektrum, abgesehen von den schwachen Linien Nr. 4 und 9, als hinreichend gesichert bezeichnen zu können.

Tabelle 1. Methylnitrat.

Nr.	D.K.J.		MÉD.		L.M.		W.		L.M.	L.M.	W.
	ω	I	ω	I	ω	I	ω	I	ur.	q	q
1	353	(3)	356	(m)	355	(m)	351	(¹ ₂) (e)	○	0'45	0'
2	580	(10)	582	(st)	582	(st)	578	(7b) ($k, i, g, f, \pm e$)	577 (st)	0'54	0'
3	663	(4)	669	(m)	668	(mst)	664	(3) ($k, \pm e$)	660 (st)	0'83	0'
4	708	(¹ ₄)	712	(ss)	—	—	—	—	753 (m)	—	—
5	860	(8)	864	(st)	865	(st)	860	(10) ($k, i, g, f, \pm e$)	858 (st)	0'26	0'
6	994	(2)	996	(s)	996	(m)	993	(¹ ₂ b) (k, e)	984 (st)	0'68	0'
7	—	—	1160	(s)	1161	(s)	1152	(0) (k, e)	—	dp	—
8	1170	(1)	1179	(s)	1184	(s)	1175	(¹ ₂) (k, e)	1190 (s)	dp	0'
9	—	—	—	—	1203	(s)	—	—	—	p	—
10	1276	(8)	1290	(sst)	1291	(st)	1283	(10) (k, i, f, e)	1281 (st)	0'35	0'
11	—	—	—	—	1397	(ss)	1402	(002) (e)	○	$p?$	—
12	—	—	—	—	—	—	1425	(2 d) (k, e)	○	—	—
13	1430	(4 b)	1437	(m)	1443	(mst)	1435	(3 d) (k, e)	○	0'84	0'
14	—	—	1460	(m)	1460	(m)	1456	(2 d) (k, e)	○	dp	—
15	[1517	(0)]	1527	(ss)	1528	(s)	1522	(¹ ₂) (k, e)	○	p	—
16	1630	(3 b)	1644	(mst)	1644	(mst)	1634	(3 sssb) (k, e)	○	0'82	—
17	—	—	2839	(s)	2827	(s)	2833	(2) (q, o, k, i, e)	○	p	—
18	2900	(0)	2910	(m)	—	—	2900	(0) (k, e)	○	—	—
19	2965	(4 b)	2968	(st)	2968	(st)	2962	(10h) (q, p, o, k, i, e)	○	p	—
20	[3049	(3)]	3047	(m)	3050	(s)	3041	(1 sb) (q, p, o, k)	○	dp	—

○ von der Messung nicht erfaßter Bereich.

¹⁾ A. DADIEU, F. JELE und K. W. F. KOHLRAUSCH, *Mh. Chem.* **58** (1931) 428.

²⁾ L. MÉDARD, *C. R. Acad. Sci. Paris* **199** (1934) 421, *J. Chim. physique* **32** (1934) 63.

³⁾ J. LECOMTE und J. P. MATHIEU, *C. R. Acad. Sci. Paris* **213** (1941) 721.

⁴⁾ V. N. THATTE und A. S. GANESAN, *Philos. Mag.* **12** (1931) 823; **14** (1932) 1070.

Tabelle 2. Methylnitrat, Polarisationsmessungen.

Nr.				Mittelwerte		Einzelwerte			
	$\Delta\nu$	i_{π}	i_a	ϱ	I	Pl. 612, $t = 60$		Pl. 613, $t = 48$	
						ϱ	I	ϱ	I
1	351	$\frac{3}{2}b$	0	0·52	14	0·47	13	0·56	14
2	578	10	5	0·37	60	0·38	56	0·35	64
3	664	$4\frac{1}{2}$	4	0·88	22	0·81	20	0·94	24
5	860	11	4	0·12	48	0·10	49	0·13	48
6	993	4b	2b	0·50	9	0·44	8	0·57	9
8	1175	$2\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0·60	6	0·64	6	0·58	6
10	1283	12	5	0·16	51*	0·16	51*	0·16	51
12—14	1435	$5\frac{1}{2}$ ssb	5 ssb	0·85	16	0·85	16	(0·68)	(17)
15	1522	2	—	p	—	—	—	p	—
16	1634	5 ssb	$4\frac{1}{2}$ ssb	0·82	12	0·83	12	0·81	12
18	2900	00	—	$p?$	—	—	—	—	—
19	2962	8	0	p	30	p	29	p	31

2. Äthylnitrat $H_5C_2 \cdot O \cdot NO_2$. Das Kahlbaumsche Präparat wurde zweimal bei herrschendem Druck destilliert. Kp_{760} 87° bis $87^\circ 8'$ (Lit. 88°); $n_{D,16^\circ} = 1\cdot3886$. Aufnahmen mit großer Dispersion: A 59, m. F., $t = 36$; A 60, o. F., $t = 24$. Ugd s., Sp mst.; $n = 75$. Polarisationsmessungen in Tabelle 3.

Tabelle 3. Äthylnitrat, Polarisationsmessungen.

			Mittelwerte		Einzelwerte			
					Pl. 557, $t = 48$		Pl. 618, $t = 60$	
$\Delta\nu$	i_{π}	i_a	ϱ	I	ϱ	I	ϱ	I
382	4	1	0·28	35	0·26	34	0·30	36
408	0	00	—	—	—	—	—	—
566 + 576	4	$2\frac{1}{2}$	0·44	45	0·45	46	0·44	44
650	1	0	(0·78)	9	0·75	11	0·83	7
704	1	0	(0·91)	9	0·65	11	1·17	7
858	6	1	0·14	45*	0·16	45*	0·13	45*
903	1	0	p	—	—	—	—	—
1012	1	0	p	—	—	—	—	—
1092	2	0	p	8	—	—	p	8
1118	$2\frac{1}{2}$	—	0·25	11	0·25	13	p	9
1278	7	$2\frac{1}{2}$	0·20	42	0·19	42	0·20	42
1365	2	$\frac{1}{2}$	0·39	10	0·44	10	0·34	10
1446 + 1460	$2\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{2}$	0·84	20	0·88	19	0·80	20
1624	$2\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{2}$	0·68	13	0·67	13	0·70	15
2935 + 2943	2b	—	p	33	—	—	p	33
2978 + 2993	3b	1	0·62	42	—	—	0·62	42

$\Delta\nu = 232$ (00) (e); 348 ($\frac{1}{2}$) (e); 382 (10) ($k, g, f, \pm e$); 408 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 566 (11) + 576 (8) ($k, i, g, f, \pm e$); 650 (1) (k, e); 704 (2) (k, e); 803 (0?) (k, e); 858 (11sb) (k, i, g, f, e); 903 (1d) (k, e); 952 (6) (k, e);

1012 (0) (*k*, *e*); 1092 (4) (*k*, *e*); 1118 (3) (*k*, *e*); 1278 (13) (*k*, *g*, *f*, *e*); 1290 (00) (*k*, *e*); 1365 (2) (*k*, *i*, *e*); 1446 (4) (*k*, *f*, *e*); 1460 (3) (*k*, *f*, *e*); 1470 (00?) (*e*); 1624 (3sb) (*g*, *f*, *e*); 2882 (2b) (*p*, *k*, *e*); 2902 (1) (*k*); 2912 (1) (*k*); 2935 (12) (*q*, *k*); 2943 (12) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2977 (10) (*q*, *p*, *k*, *e*); 2993 (10) (*q*, *p*, *k*).

3. *n*-Propylnitrat $H_7C_3 \cdot O \cdot NO_2$. Darstellung analog Nr. 1; die durch nitrose Dämpfe verunreinigte Substanz wurde mehrmals über Harnstoffnitrat bei vermindertem Druck destilliert. $Kp_{.85}$ 45° bis 46°; $Kp_{.760}$ 106° bis 108° (Lit. 110·5°). $n_{D, 16} = 1.3985$. Aufnahmen mit großer Dispersion: *A* 129, m. F., *t* = 48; *A* 131, m. F., *t* = 66; *A* 130, o. F., *t* = 36. *Ugd* m., *Sp* st.; *n* = 89. Polarisationsmessungen in Tabelle 4.

Tabelle 4. *n*-Propylnitrat.

			Mittelwerte		Einzelwerte			
					Pl. 627, $t = 41\frac{1}{2}$		Pl. 628, $t = 54$	
$\Delta\nu$	i_π	i_σ	<i>e</i>	<i>I</i>	<i>e</i>	<i>I</i>	<i>e</i>	<i>I</i>
308	$\frac{3}{2}$	00	<i>p</i>	6	<i>p</i>	6	<i>p</i>	6
348	$5\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0·33	17	0·32	15	0·33	18
402	1	0	<i>p</i>	—	—	—	—	—
447	$\frac{2}{2}$	$\frac{1}{3}$	<i>p</i>	7	<i>p</i>	6	<i>p</i>	8
567	5	1	0·46	19*	0·49	19*	0·43	19*
606	2	$\frac{1}{2}$	0·64	11	0·62	10	0·69	10
660	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{4}$	<i>dp?</i>	—	—	—	—	—
697	$\frac{2}{2}$	$\frac{3}{4}$	0·72	9	0·74	8	0·69	10
857 + 866	10	$2\frac{1}{2}$	0·20	35	0·19	34	0·20	35
887	8	$2\frac{1}{2}$						
1032 + 1047	4	2	(0·61)	(11)	(0·79)	(10)	(0·44)	(12)
1275	12	4	0·27	37	0·28	34	0·25	40
1309	2	1						
1388	$2\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{2}$	0·55	7	0·58	6	0·51	7
1439 + 1460	6b	$5\frac{1}{2}$ b	0·82	21	0·81	20	0·82	22
1519	$\frac{1}{2}$	0	<i>p?</i>	—	—	—	—	—
1628	4b	$3\frac{1}{2}$ b	0·80	13	0·79	13	0·80	13
2884	$3\frac{1}{2}$	1	<i>p</i>	—	—	—	—	—
2940	6	$\frac{1}{2}$	<i>p</i>	—	—	—	—	—
2963 + 2979	$3\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	<i>p</i>	—	—	—	—	—

$\Delta\nu = 269$ (0) (*e*); 308 (3) (*i*, *f*, $\pm e$); 348 (7) (*k*, *i*, $\pm e$); 402 (1) (*e*); 447 (4) (*k*, *e*); 567 (7) (*k*, $\pm e$); 576 (1?) (*e*); 606 (4d) (*k*, *e*); 660 (1) (*k*, *e*); 697 (3b) (*k*, *e*); 759 (1?) (*e*); 857 (8) (*k*, *f*, *e*); 866 (6) (*k*, *e*); 887 (5) (*k*, *e*); 918 (1) (*k*, *e*); 950 (0?) (*k*, *e*); 982 ($\frac{1}{2}$ b) (*k*, *e*); 1032 (3) (*k*, *e*); 1047 (2) (*k*, *e*); 1118 (0) (*k*, *e*); 1132 (0) (*k*, *e*); 1243 (1d) (*k*, *e*); 1275 (12) (*k*, *i*, *f*, *e*); 1309 (2) (*k*, *e*); 1350 ($\frac{1}{2}$) (*k*, *e*); 1375 ($\frac{1}{2}$) (*k*, *e*); 1388 (1) (*k*, *e*); 1439 (4b) (*k*, *e*); 1460 (4b) (*k*, *e*); 1519 ($\frac{1}{2}$) (*k*, *e*); 1628 (4ssb)

(*k. f. e*); 2863 (1) (*k*); 2884 (10) (*p. k. i. e*); 2899 (2) (*k*); 2916 (2) (*k*); 2940 (15b) (*q. o. k. i. e*); 2963 (5b) (*k. e*); 2979 (5b) (*q. p. o. k. i. e*).

4. Isopropylnitrat ($H_3C_2)HCO \cdot O \cdot NO_2$. Herstellung: Die mit Harnstoffnitrat aufgekochte und dann gekühlte Salpetersäure ($d = 1.4$) wurde langsam zur gekühlten Alkohol-Harnstoffnitrat-Mischung zutropft. Nach dem Aufhören der anfangs heftigen Gasentwicklung wurde erwärmt und der Ester bis auf zwei Drittel der Ausgangsmenge abdestilliert. Zum abgekühlten Kolbeninhalt wurde wieder Alkohol und tropfenweise HNO_3 zugefügt; dann abdestilliert und dies noch zweimal wiederholt. Der Ester wurde im Scheidetrichter mit H_2O , $NaHCO_3$ -Lösung und wieder H_2O gewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet und bei herrschendem Druck über Harnstoffnitrat destilliert. Kp_{760} 100° bis 101.4° (Lit. 101° bis 102°): $n_{D,16} = 1.3912$. Ein RAMAN-Spektrum wurde bisher nur von GANESAN-THATTE angegeben, doch besteht starker Verdacht, daß es sich dabei um Isopropylalkohol handelte. — Polarisationsmessungen in Tabelle 5. Aufnahmen mit normaler Dispersion: Pl. 3281, m. F., $t = 14$. Pl. 3282, o. F., $t = 9$; *Ugd m.*, *Sp st.*, $n = 55$. Mit großer Dispersion: A 136, m. F., $t = 58$;

Tabelle 5. Isopropylnitrat.

ν	i_n	i_o	Mittelwerte		Einzelmessungen			
					Pl. 628, $t = 48$		Pl. 626, $t = 60$	
ν	i_n	i_o	q	I	q	I	q	I
220 + 260	$1 \frac{2}{2}$	$1 \frac{2}{2}$	—	—	—	—	—	—
333	$3 \frac{1}{2}$	$2 \frac{1}{2}$	0.54	15	0.48	12	0.60	18
408	2	$1 \frac{2}{2}$	<i>p</i>	—	—	—	—	—
458	$3 \frac{1}{2}$	$1 \frac{2}{2}$	<i>p</i>	11	<i>p</i>	11	<i>p</i>	11
562	6	$2 \frac{1}{2}$	0.50	21*	0.43	21*	0.57	21
628	$1 \frac{2}{2}$	0	<i>p?</i>	—	—	—	—	—
704	$1 \frac{2}{2}$	$1 \frac{1}{2}$	0.93	7	1.10	6	0.76	8
849	10	0	<i>p</i>	—	<i>p</i>	—	<i>p</i>	—
940	0	0	<i>dp</i>	—	<i>dp</i>	—	<i>dp</i>	—
1100	5	1	0.36	16	<i>p</i>	22	0.36	11
1144	1	1	<i>dp</i>	—	—	—	—	—
1182	1	0	<i>p?</i>	—	—	—	—	—
1276	10	3	0.21	22	0.16	18	0.26	25
1348	$4 \frac{1}{2}$	3	0.70	13	0.65	13	0.74	13
1445 + 1455	$4 \frac{1}{2}$	$4 \frac{1}{2}$	0.78	15	0.72	14	0.85	16
1508	$1 \frac{2}{2}$	0	<i>p?</i>	—	—	—	—	—
1622	$4 \frac{1}{2}$	4	0.78	9	(0.63)	10	0.93	9
1730	0	0	?	—	—	—	—	—
2871 + 2908	1	0	<i>p</i>	—	—	—	—	—
2926 + 2945	5	0	<i>p</i>	—	—	—	—	—
2976 + 2993	2	2	<i>dp</i>	—	—	—	—	—

A 137. o. F., $t = 36$, Ugd s., Sp st., $n = 93$. Die Ergebnisse an beiden Apparaten (A, N) sind im folgenden angeführt.

A: 94 (8ssb) (k, e); 220 (1) (e); 260 (1) (e); 333 (6) ($k, i, \pm e$); 408 (3b) (k, i, e);
 N: verdeckt; 223 (4b) (e); 253 (4b) (e); 332 (8) ($i, \pm e, c$); 407 (3) (k, e, c);
 A: 458 (7) ($k, i, \pm e$); 562 (9s) ($i, f, -e$); 628 (2) (k, e); 704 (3) ($k, -e$); 821 (1) (k, e);
 N: 458 (8) (k, e, c); 560 (10) (i, f, e, c); 622 (1) (e, c); 702 (4) (k, e); — ;
 A: 849 (10) (k, i, g, f, e); 878 (2sb) (k, e); 908 (2) (k, e); 940 (1) (k, e); 957 (1) (k, e);
 N: 849 (10) (k, e, c); 875 (2) (k, e); 905 (2) (k, e); 937 (2) (k, e); — ;
 A: 1041 (0) (k, e); 1099 (1) (k, e); 1144 (1) (k, e); 1182 ($1/2$) (k, e); 1276 (7s) (k, f, e);
 N: 1046 ($1/2$) (k, e); 1102 (3) (k, e); 1144 (3) (k, e); 1176 (1) (e); 1276 (10) (k, f, e);
 A: 1332 (0) (k, e); 1348 (3b) (k, e); 1445 (3) (k, e) + 1455 (3) (k, e); 1508 (0) (k, e);
 N: — ; 1349 (7) (k, e); 1450 (8b) (k, f, e) ; — ;
 A: 1622 (3sb) (f, e); 1730 ($1/2$?) (e); 2735 (1) (k); 2767 ($1/2$) (k); 2871 (5sb) (k, e);
 N: 1623 (8b) (e) ; 1724 ($1/2$?) (e); 2735 (2) (k); — ; 2870 (10) (k, e);
 A: 2908 (4) (g, k, i); 2926 (6) (g, p, k, i); 2945 (10) (g, o, k, i, e); 2976 (2) (g, k, i, e);
 N: — ; 2923 (12) (k); 2943 (15) (g, k, e); 2989 (15) (g, k, e);
 A: 2993 (8sb) (g, k, i, e).
 N: —

5. *n*-Butylnitrat $H_9C_4 \cdot O \cdot NO_2$. Viermalige Destillation bei vermindertem, einmal bei herrschendem Druck. Kp_{86} 70° bis 71° . Kp_{760} 130° bis 131° (Lit. 136°); $n_{D, 16} - 1.4084$. Aufnahmen mit großer Dispersion: A 138, m. F., $t = 68$; A 139, o. F., $t = 36$; Ugd s., Sp mst., $n = 74$. Polarisationsmessungen in Tabelle 6.

Tabelle 6. *n*-Butylnitrat.

$\Delta\nu$	i_π	i_σ	Mittelwerte		Einzelwerte			
					Pl. 621, $t = 48$		Pl. 622, $t = 60$	
			ϱ	I	ϱ	I	ϱ	I
569	1	—	0.37	11	0.41	11	0.34	12
813	$1/2$	—	$p?$	—	—	—	—	—
849 + 859	4b	—	0.19	18*	0.19	18*	0.18	18*
869 + 882	3b	—						
1054 + 1066	1	1	0.97	6	0.96	6	0.97	7
1120	1	0	p	—	p	—	p	—
1278	6	$1/2$	0.26	22	0.30	23	0.21	23
1304	1	$1/2$	$p?$	—	—	—	—	—
1383	1	$1/2$	0.45	5	0.40	5	0.50	5
1446	4	$3 1/2$	0.87	15	0.87	14	0.87	16
1626	2	$3 1/2$	0.83	9	0.86	9	0.80	9
2874	3	0	p	—	—	—	—	—
2912 + 2938	3	0	0.33	32	0.36	32	0.30	33

$\Delta\nu = 272$ ($1\frac{1}{2}$) (*e*); 298 (1) (*e*); 325 (2) (*e*); 370 (0) (*e*); 433 (0) (*e*); 496 (1) (*k*, *i*, *e*); 569 (5) (*k*, \pm *e*); 575 ($1\frac{1}{2}$) (*e*); 608 (4) (*k*, *e*); 651 ($1\frac{1}{2}$) (*k*, *e*); 697 ($3\frac{1}{2}$) (*k*, *e*); 768 (0) (*k*); 813 (0) (*k*, *e*); 849 (6) (*k*, *e*); 859 (3) (*k*, *e*); 869 (3) (*k*, *e*); 882 (3) (*k*, *e*); 906 (4) (*k*, *e*); 960 (1) (*k*, *e*); 1018 (0) (*e*); 1054 (2) (*k*, *e*); 1066 (1) (*k*, *e*); 1120 (1b) (*k*, *e*); 1147 (0) (*k*, *e*); 1278 (10) (*k*, *i*, *g*, *f*, *e*); 1304 (3) (*k*, *e*); 1383 (1b) (*k*, *e*); 1438 (4) (*k*); 1446 (4) (*k*, *e*); 1451 (4) (*k*, *e*); 1519 ($1\frac{1}{2}$) (*e*); 1566 (0) (*k*, *e*); 1626 (3sb) (*k*, *e*); 2874 (8b) (*k*, *e*); 2912 (8sb) (*q*, *o*, *k*, *i*, *e*); 2938 (8b) (*q*, *o*, *k*, *e*); 2970 (8b) (*q*, *p*, *o*, *k*, *e*).

6. *i*-Butylnitrat ($H_3C)_2HC \cdot H_2C \cdot O \cdot NO_2$. Das über $CaCl_2$ aufbewahrte Kahlbaumsche Präparat wurde je zweimal bei vermindertem und herrschendem Druck destilliert. Kp.₁₀₀ 64°; Kp.₇₆₀ 119° bis 120° (Lit. 123°). $n_{D, 17} = 1.4035$. Aufnahmen mit großer Dispersion: *A* 127, m. F., *t* = 36; *A* 128, o. F., *t* = 49; *Ugd* s., *Sp* mst.; *n* = 93. Polarisationsmessungen in Tabelle 7.

Tabelle 7. Isobutylnitrat.

$\Delta\nu$	i_a	i_o	Mittelwerte		Einzelwerte			
			<i>q</i>	<i>I</i>	Pl. 619, <i>t</i> = 48		Pl. 620, <i>t</i> = 60	
			<i>q</i>	<i>I</i>	<i>q</i>	<i>I</i>	<i>q</i>	<i>I</i>
282	2	$1\frac{1}{4}$	0.31	13	0.30	12	0.33	14
351	$1\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{4}$	—	—	—	—	—	—
410 + 437	2	$1\frac{1}{4}$	0.28	13	0.34	13	0.21	13
508	$1\frac{1}{2}$	0	<i>p</i>	—	—	—	—	—
610	2	1	0.54	13	0.52	13	0.56	13
654	$1\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{2}$	<i>dp?</i>	—	—	—	—	—
696	$1\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{2}$	<i>dp?</i>	—	—	—	—	—
810 + 822 + 836	2	$1\frac{1}{4}$	<i>p</i>	—	<i>p</i>	—	<i>p</i>	—
854 + 872	6	$1\frac{1}{4}$	0.15	29	<i>p</i>	—	0.15	29
902	1	1	0.74	9	0.60	9	(0.87)	10
1132	1	1	0.60	8	0.49	7	(0.83)	8
1180	1	1	0.53	7	0.48	7	0.59	7
1246	$1\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{2}$	<i>dp?</i>	—	—	—	—	—
1277	7	$1\frac{1}{2}$	0.27	25	0.26	25	0.28	25
1303	1	$1\frac{1}{2}$	<i>p?</i>	—	—	—	—	—
1342	1	$1\frac{1}{2}$	<i>p?</i>	—	—	—	—	—
1369	$1\frac{1}{2}$	0	<i>p?</i>	—	—	—	—	—
1451 + 1465	5	4	0.91	19	0.91	18	0.91	20
1627	$3\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{2}$	0.79	10	0.72	9	0.87	10
2875 + 2900	5b	$1\frac{1}{2}$	<i>p</i>	—	—	—	—	—
2914 + 2942	5	$1\frac{1}{2}$	<i>p</i>	—	—	—	—	—
2974	5b	$1\frac{1}{2}$	<i>p</i>	—	—	—	—	—

$\Delta\nu$ 282 (6) (*i*, *f*, \pm *e*); 351 (2) (*k*, \pm *e*); 419 (6) (*k*, *f*, \pm *e*); 437 (2) (*k*, *e*); 508 (4) (*k*, *e*); 567 ($1\frac{1}{2}$) (*e*); 610 (6) (*k*, *f*, *e*); 619 (1) (*k*, *e*); 654 ($1\frac{1}{2}$) (*k*, *e*); 696 (3) (*k*, *e*); 762 (0) (*k*, *e*); 810 (3) (*k*, *e*); 822 (3)

(*k*, *e*); 836 (3) (*k*, *e*); 854 (7) (*k*, *e*); 872 (7) (*k*, *e*); 927 ($1/2$) (*k*, *e*); 962 (6) (*k*, *e*); 984 ($1/2$) (*k*, *e*); 1031 ($1/2$) (*e*); 1132 (2) (*k*, *f*, *e*); 1161 (2) (*k*, *e*); 1180 (3) (*k*, *e*); 1246 (2) (*k*, *e*); 1277 (10) (*k*, *f*, *e*); 1303 (4) (*k*, *e*); 1342 (4) (*k*, *e*); 1369 (3) (*k*, *i*, *e*); 1397 (1) (*k*, *e*); 1451 (6d) (*k*, *e*), 1465 (7d) (*k*, *e*); 1521 ($1/2$) (*k*, *e*); 1627 (5sb) (*k*, *f*, *e*); 2782 (1) (*k*); 2824 (0) (*k*, *e*); 2875 (10) (*k*, *e*); 2900 (8) + 2914 (8) (*q*, *k*, *e*); 2942 (5) (*q*, *k*); 2974 (8ssb) (*q*, *p*, *o*, *k*, *i*, *e*).

Einen Überblick über die experimentellen Ergebnisse ermöglicht Abb. 1; um die Figur nicht zu verwirren, wurde das Zeichen \circ (d. h.: „ $\bar{\rho}$ -Wert nicht gemessen“) bei den ganz schwachen Linien (Intensität 00 bis $1/2$) im allgemeinen weggelassen, während depolarisierte Linien, wie üblich, durch Querstrichlierung gezeichnet sind.

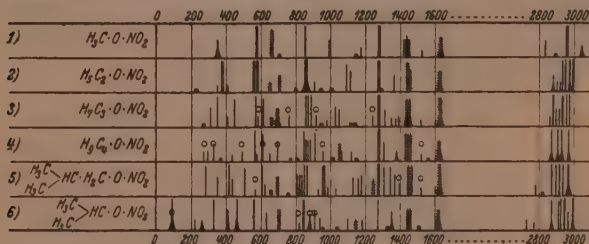


Abb. 1. Die RAMAN-Spektren einiger Alkylnitrate.

Diskussion der Ergebnisse.

1. Rotationsisomerie und Kettenform.

Aus den vorangehenden Tabellen bzw. aus Abb. 1 entnimmt man zunächst, daß die bekanntlich zur NO_2 -Gruppe gehörigen Linien 1278 (12, $\bar{\rho} = 0.23$) und 1627 (3sb, $\bar{\rho} = 0.79$) (vgl. dazu auch Abschnitt 3) erstens außerordentlich lagenkonstant und zweitens stets gleichartig polarisiert bzw. depolarisiert sind. Daraus kann man folgern, daß die allen Molekülen gemeinsame Gruppe $\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2$ ihre für die Valenzschwingungen der NO_2 -Gruppe maßgebenden Eigenschaften unverändert beibehält: darunter eine Symmetrieebene, die den Winkel der NO_2 -Gruppe halbiert und die angrenzenden $\text{C}-\text{O}-\text{N}$ -Bindungen enthält.

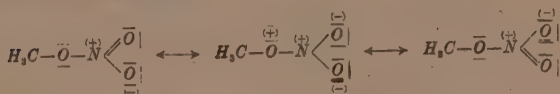
Man kann weiter, so wie dies auch schon LECOMTE-MATHIEU (loc. cit.) getan haben, aus der sprunghaften Vermehrung der Linienzahl im Frequenzgebiet unter 1100 cm^{-1} schließen, daß, angefangen

vom Äthylnitrat, freie Drehbarkeit das Auftreten von Rotationsisomeren ermöglicht. Man findet also ganz ähnliche Verhältnisse wie in den Nitroalkylen. Beiden Körpergruppen gemeinsam ist der auffallende Umstand, daß sich für die Fünferkette, also für

Nitroäthan $H_3C \cdot H_2C \cdot NO_2$ und Methylnitrat $H_3C \cdot O \cdot NO_2$,

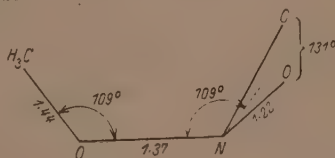
für welche von vornherein ebenfalls spektrale Komplikationen infolge Rotationsisomerie zu erwarten wären, eine Notwendigkeit zur Annahme von mehr als nur einer Molekülform nicht ergibt. (Vgl. die Analyse des Nitroäthanspektrums in der vorangehenden Arbeit und die des Methylnitratspektrums im nächsten Abschnitt.)

Im Falle des Methylnitrats könnte die Mesomerie



der $N-(OCH_3)$ -Bindung hinreichend viel vom Charakter einer Doppelbindung verleihen, um die freie Drehbarkeit zu behindern. Doch wird man, einerseits zur Ermöglichung dieser Mesomerie, andererseits zur Erklärung des Umstandes, daß dem Spektrum nach zu schließen nur eine Molekülform vorhanden ist und cis- und trans-Form somit ununterscheidbar sind, wohl annehmen müssen, daß mindestens die Nitratgruppe $O \cdot NO_2$, wenn nicht die ganze Kette $C-O-NO_2$ eben gebaut ist.

Während nun der aus dem Spektrum gezogene Schluß auf die Ebenheit der Nitromethankette $C-NO_2$ durch Elektronenbeugungsmessungen (ROGOWSKI¹⁾) bestätigt wird, ist dies in bezug auf die Ebenheit der Nitratgruppe $O \cdot NO_2$ überraschenderweise nicht der Fall. ROGOWSKI leitet aus seinen Beobachtungen eine Winkelung derselben ab, derart, daß das Methylnitratmolekül eine Art cis-Form bilden soll:



¹⁾ F. ROGOWSKI, Ber. dtsch. chem. Ges. 75 (1942) 244.

2. Versuchsweise Analyse des Methylnitratspektrums.

Nach den vorangehenden Ausführungen stehen für die Kette $C \cdot O \cdot NO_2$ drei Formen zur Diskussion. a) Alle fünf Kettenatome liegen in der gleichen Ebene σ_y ; wegen der zweiten zu ihr senkrechten, den $\angle NO_2$ halbierenden Symmetrieebene σ_x ist die Gesamtsymmetrie C_{2v} . b) Nur die Nitratgruppe ONO_2 ist eben, die Bindung $O-C$ ist in der Ebene σ_x gewinkelt an σ_y angesetzt; Symmetriegruppe C_s . c) ROGOWSKIS Modell (siehe oben), Symmetriegruppe C_s . Für a oder b spricht der Umstand, daß nur eine (a) oder zwei ununterscheidbare (b) Molekülformen laut Spektrum vorhanden sind; für c sprechen die Elektronenbeugungsversuche.

Tabelle 8. Auswahlregeln für die Gruppe $C \cdot O \cdot NO_2$.

C_{2v}	σ_x	σ_y		Frequenzverteilung	C_s	σ_x	
A_1	s	s	p, a	$\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4$	A'	s	p, a
B_2	s	as	dp, a	ω_5, ω_6			
A_2	as	as	dp, ia	—	A''	as	dp, a
B_1	as	s	dp, a	$\omega_7, \omega_8, (\omega_9)$			

Zwischen a und b sollte mit Hilfe der Auswahlregeln unterschieden werden können; im ersten Fall sind nach Tabelle 8 vier polarisierte und fünf depolarisierte, im zweiten Fall sechs polarisierte und nur drei depolarisierte Kettenfrequenzen zu erwarten. Im RAMAN-Spektrum sind einerseits von den sieben gesicherten Linien (Nr. 1, 2, 3, 5, 6, 10, 16 der Tabelle 1), die zwanglos als Grundtöne und Kettenfrequenzen gedeutet werden können, fünf polarisiert. Dies spricht für den Fall b. Andererseits müßte aber dann spektrale Analogie zwischen den gleichgliedrigen Ketten der Nitate und Nitrokörper bestehen, da letztere ebenfalls zur Raumform b gehören; dies ist, wie ein Vergleich der Abb. 1 in dieser und der vorangehenden Arbeit (WITTEK, loc. cit.) zeigt, nicht der Fall. Vielmehr besteht im Frequenzgebiet um 700 cm^{-1} ein systematischer Unterschied, indem hier bei den Nitrokörpern eine Frequenzlücke, bei den Nitraten das Auftreten depolarisierter Linien festzustellen ist. Es ist schwierig, hier eine Entscheidung zu treffen; anscheinend liegt zwar in beiden Fällen eine Raumform b vor, doch sind die Eigenschaften der ebenen Teile $C \cdot NO_2$ und $O \cdot NO_2$ etwas verschieden. Die in Abb. 2, in der die Spektren einer Anzahl von Ionen bzw. Molekülen mit voraussichtlich ähnlich gebauter Fünferkette in vergrößertem Maßstab zusammen-

gestellt sind, durchgeführte Zuordnung ist nur als ein Versuch zu werten und wird vielleicht nach Abschluß der im Gange befindlichen Untersuchungen über die Salpetersäure noch etwas geändert werden müssen.

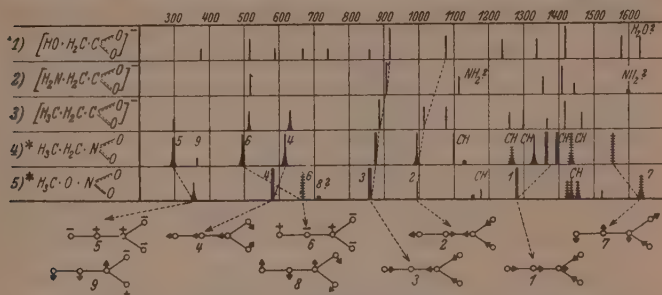


Abb. 2. Nr. 1, 2, 3 ... Ionen der oxyessig-¹), aminoessig-²), propionsäuren²) Salze.
Nr. 4, 5 ... Nitroäthan, Methylnitrat.

In den Ionen Nr. 1, 2, 3, deren Spektren an wässrigen Salzlösungen gewonnen wurden, sind die Verhältnisse insbesondere im Bereich der Doppelbindungsfrequenzen noch nicht ganz geklärt. Die am Fuße der Abb. 2 schematisch angedeuteten Formen der Ketten-schwingungen beziehen sich auf das Modell b, sind aber auf die Papier-ebene, die Gruppe ONO_2 enthält (σ_{ij}), projiziert. — Bei der Zuordnung wurde ebenfalls Modell b verwendet, jedoch mit der Modifikation, daß an der Schwingung ω_6 im Nitroäthan das ganze Molekül, im Methylnitrat wesentlich nur die ebene Nitratgruppe beteiligt sein soll (Winkel $CON \sim 90^\circ$?), so daß der Polarisationszustand (entgegen den Auswahlregeln) in beiden Fällen verschieden ausfällt (so wie in C_1 und C_2). Daß im Nitration die zu ω_6 gehörige Schwingung eine verhältnismäßig hohe Frequenz ($\sim 820 \text{ cm}^{-1}$, v. a) liefert, ist gesichert.

Ein Hinweis bezüglich der Zuordnung von ω_4 , das ist die Deformations-schwingung der NO_2 -Gruppe, sei noch angefügt: MATHIEU-MASSIGNON³⁾ ordnen die Frequenz um 870 der 4-Schwingung ω_4 und die Frequenz um 600 der Valenzschwingung ω_3 zu. Sie begründen dies:

¹) I. PEYCHÈS, Bull. Soc. chim. France (5) 2 (1935) 2195. Alle dort angegebenen Frequenzwerte wurden um 15 cm^{-1} verringert. ²) J. T. EDSALL, J. chem. Physics 4 (1936) 1; 5 (1937) 225. ³) J. P. MATHIEU und D. MASSIGNON, C. R. Acad. Sci. Paris 212 (1941) 1084.

1. Die aromatischen Nitrokörper (vgl. DADIEU-JELE-KOHLRAUSCH, loc. cit.) zeigen zwar eine einigermaßen lagenkonstante Frequenz um 800, nicht aber um 600. 2. In $O_2N \cdot NO_2$ und im Ion $(NO_2)^-$ wird ebenfalls eine Frequenz um 860 als $\Delta(NO_2)$ gedeutet. 3. $\Delta(NO_2) \sim 800$ läßt sich zwar nicht mit den Forderungen eines Valenzkraftsystems für das dreiatomige Radikal NO_2 , wohl aber für die vieratomige ebene Gruppe $X \cdot NO_2$ vereinbaren, denn man erhält mit plausiblen Annahmen über die Kraftverhältnisse die richtigen Werte für die totalsymmetrischen Schwingungen:

$HO \cdot NO_2$	ber. 655, 885, 1340	$f(NO_2) = 7'85$; $f(N \cdot OH) = 4'6$; $d_1 = 1'12$;
	beob. 675, 920, 1290	$d_2 = 0'84$, $\angle NO_2 = 140^\circ$
$H_3C \cdot NO_2$	ber. 635, 915, 1410	$f(NO_2) = 7'1$; $f(N \cdot CH) = 4'6$; $d_1 = 1'15$;
	beob. 657, 917, 1403	$d_2 = 1'00$, $\angle NO_2 = 130^\circ$

Hierzu ist zu bemerken: Zu Punkt 1 soll an Hand eines vergrößerten, inzwischen bereitgestellten Beobachtungsmateriales demnächst Stellung genommen werden. Zu Punkt 2 sei erwähnt, daß das Nitrition als Dreiecksmolekül mit gewissermaßen verstärkter $O \cdots O$ -Kantenbindung und dementsprechend (wie in der Kette von Cyclopropan) beträchtlich erhöhter Δ -Frequenz formuliert wird; ebenso wenig vergleichbar ist der Fall von Distickstofftetraoxyd. Und was Punkt 3 anbelangt, so ist die erzielte Darstellbarkeit der drei totalsymmetrischen Schwingungen durch die Frequenzformeln eines Valenzkraftsystems keinerlei Beweis dafür, daß die tiefere Frequenz einer Valenz-, die höhere einer Deformationsschwingung angehört. Im Gegenteil ist, wie die eingehende Berechnung der Potentialverteilung zeigt (BURKARD¹⁾), mindestens beim Typus Aceton $\begin{smallmatrix} O \\ C \\ C=O \end{smallmatrix}$ gerade das Umgekehrte der Fall. Es liegt kein Anlaß zur Annahme vor, daß sich dies im System $C-N \ll \begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix}$ wesentlich ändern sollte.

Vielmehr würde der doch zu erwartende spektrale Zusammenhang zwischen der Säure $HO \cdot NO_2$ und ihrem Ion $(NO_3)^-$, in welchem die Frequenz um 1000 eindeutig einer Valenzschwingung zukommt, durch eine solche Zuordnung gänzlich zerstört.

3. Die NO_2 -Gruppe.

Schließlich seien entsprechend der die NO_2 -Gruppe der Nitroalkyle behandelnden Tabelle 5 der vorangehenden Arbeit (WITTEK,

¹⁾ Vgl. z. B. O. BURKARD, Proc. Indian Acad. Sci. 8 (1938) 365.

loc. cit.) hier die spektralen Eigenschaften derselben Gruppe in den Alkylnitrat in Tabelle 9 zusammengestellt. Die photometrisch bestimmten Intensitäten sind so wie dort an der Stelle $\omega_{as}(NO_2)$ angeglichen.

Tabelle 9. Eigenfrequenzen der Gruppe NO_2 in $RO \cdot NO_2$.

Nr.	R	$\Delta_s(NO_2)$	ϱ	I	$\omega_s(NO_2)$	ϱ	I	$\omega_{as}(NO_2)$	ϱ	I
1	CH_3	580 (12)	0'37	60	1282 (12)	0'18	51	1634 (3ssb)	0'82	12
2	$CH_2 \cdot CH_3$	566 + 576 (10)	0'44	42	1278 (13)	0'20	39	1624 (3sb)	0'68	12
3	$CH_2 \cdot C_2H_5$	567 (7)	0'46	18	1275 (12)	0'27	34	1628 (4sb)	0'80	12
4	$CH_2 \cdot C_3H_7$	569 (5)	0'37	17	1278 (10)	0'26	33	1626 (3sb)	0'85	12
5	$CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$	610 (6)	0'54	16	1276 (10)	0'27	30	1627 (5sb)	0'79	12
6	$CH(CH_3)_3$	562 (9)	0'50	28	1276 (7)	0'21	29	1622 (3sb)	0'78	12

Man sieht, daß der Polarisationszustand der für NO_2 charakteristischen Linien im wesentlichen erhalten bleibt, daß aber ein deutlicher Intensitätsgang auftritt derart, daß das Verhältnis $J(\Delta)/J(\omega_{as})$ und $J(\omega_s)/J(\omega_{as})$ mit zunehmender Länge der Seitenkette abnimmt. In den Nitroalkylen ist eine relative Intensitätsabnahme nur für $\Delta(NO_2)$ zu bemerken, nicht für $\omega_s(NO_2)$. Der Grund für dieses Verhalten ist nicht recht ersichtlich. Als Mittelwerte für die Valenzfrequenzen erhält man somit:

Alkylnitrat: $\omega_1 = 1278$ (0'23, 60); $\omega_7 = 1627$ (0'79, 20); $\Sigma\omega^2 = 4'280$; $\Delta\omega^2 = -1'014$
 Nitroalkyl: 1383 (0'32, 55); 1555 (0'82, 20); 4'331; -0'505

Überschlagsweise — die Gruppe NO_2 wird als ein Radikal betrachtet, bei dem die Wechselwirkung der Schwingung ω_1 mit $\omega_4 = \Delta(NO_2)$ vernachlässigt werden kann — ist die Summe $\omega_1^2 + \omega_7^2$ ein Maß für die Federkraft $f(NO_2)$, die Differenz $\omega_1^2 - \omega_7^2$ ein Maß für den Valenzwinkel $\angle NO_2$. Die aus dem Schwingungsspektrum zu ziehende und schon vor vielen Jahren (DADIEU-JELE-KOHLRAUSCH, loc. cit.) gezogene Schlußfolgerung ist also die, daß die Kraftwerte $f(NO_2)$ im Nitroalkyl und Alkylnitrat nur wenig verschieden, der Valenzwinkel aber in der Nitratgruppe um ungefähr 14° größer ist als in der Nitrogruppe. Auch diese recht bestimmte und gesicherte Aussage, die sich in den im vorigen Abschnitt erwähnten etwas genaueren Berechnungen ebenfalls widerspiegelt, ist in den Schlußfolgerungen, die ROGOWSKI aus seinen Messungen zog, nicht zu finden. Dort wird für den Valenzwinkel der Nitrogruppe (Nitromethan) 130° bis 140° , der Nitratgruppe (Methylnitrat) $131^\circ \pm 5^\circ$ angegeben.

4. Zusammenfassung.

Aus den Schwingungsspektren ist zu schließen, daß sowohl die Gruppe $C \cdot NO_2$ in den Nitroalkylen als $O \cdot NO_2$ in den Alkylnitraten eben gebaut ist. In beiden Fällen sind die Kraftwerte der in der Gruppe $-N \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{smallmatrix}$ ausgeglichenen und ununterscheidbaren NO -Bindungen ungefähr gleich stark. Der Valenzwinkel zwischen ihnen ist jedoch in der Nitratgruppe um 10° bis 15° größer als in der Nitrogruppe.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft habe ich für ein Forschungsstipendium und für die anderweitige materielle Unterstützung dieser Arbeit zu danken.

233. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Techn. Hochschule Graz.

März 1942.

Über die gegenseitige Beeinflussung chromophorer Gruppen durch Systeme mit abgeschlossener π -Elektronengruppe.

(Vollständige Analyse von Absorptionsspektren. VII.)

Von

Eduard Hertel und Ursula Siegel.

(Mit 9 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 8. 4. 42.)

1. Zwei Azogruppen beeinflussen sich hinsichtlich der Lage ihrer langwelligen Absorptionsgebiete (Verschiebung zu längeren Wellen), wenn sie sich in para-Stellung am Benzolkern oder in 1'5- sowie 2'7-Stellung am Naphthalinkern befinden. Die Beeinflussung findet über das π -Elektronensystem also auch dann statt, wenn eine Verbindung der chromophoren Doppelbindungsgruppen über ein System von konjugierten Doppelbindungen auch formal nicht möglich ist.

2. Zur Mesomerielehre wird Stellung genommen und auf Grund der experimentellen Befunde gezeigt, bei welchen Verbindungstypen mesomere Zustände anzunehmen sind und wo die Grenzen der Deutbarkeit durch Mesomerie liegen.

3. Eine Reihe von Azo- und Bisazoderivaten der Naphthalinreihe werden zum Teil erstmalig dargestellt und ihre Absorptionsspektren aufgenommen.

Problemstellung.

Chromophore, die durch gesättigte Zwischenglieder miteinander verbunden sind, zeigen strenge Additivität der Lichtabsorption und beeinflussen sich in bezug auf die spektrale Lage ihrer Absorptionsgebiete in geringem, oft nicht nachweisbarem Maße. Anders liegen die Verhältnisse bei chromophoren Gruppen, deren Doppelbindungssysteme in Konjugation zueinander stehen. Wie aus den Arbeiten von K. W. HAÜSSER, R. KUHN und Mitarbeitern¹⁾ hervorgeht, verhält sich das Absorptionsvermögen der Polyene hinsichtlich der Größe des maximalen Absorptionskoeffizienten und der durch $\int \epsilon \cdot d\nu$ ausgedrückten „Absorptionsstärke“ praktisch additiv, jedoch verschiebt sich das Absorptionsgebiet mit wachsender Zahl der in Konjugation stehenden Doppelbindungen schrittweise zu längeren Wellen. Das Verhalten der konjugierten Doppelbindungssysteme wird elektronentheoretisch gedeutet durch die Vorstellung, daß die Gesamtheit der π -Elektronen eines solchen Systems eine abgeschlossene Gruppe bildet.

¹⁾ K. W. HAÜSSER, R. KUHN und Mitarbeiter, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 363, 371, 378, 384, 391.

für die der Energieunterschied zwischen Grund- und Anregungszustand um so kleiner ist, je länger die Kette wird. Im Hinblick auf diese Auffassung erhebt sich nun die Frage, ob sich der allgemein gültige Satz aufstellen läßt: Chromophore Gruppen beeinflussen sich hinsichtlich der Lage ihrer Absorptionsgebiete, wenn sie durch Zwischen-

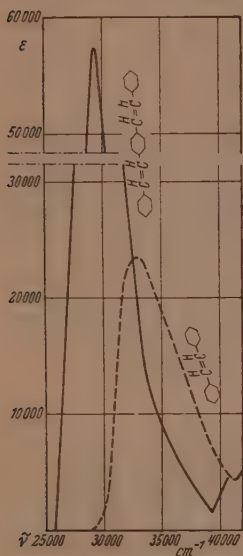


Abb. 1.

—— *p*-Distyrylbenzol.
 ---- Stilben in Alkohol.

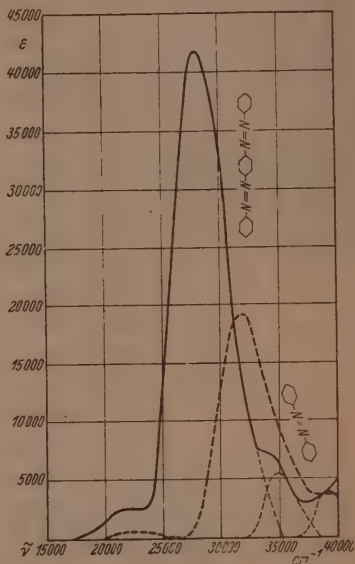
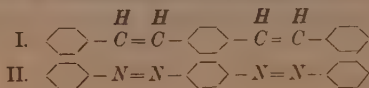


Abb. 2.

—— *p*-Bisazobenzol.
 ---- Azobenzol in Alkohol.

glieder mit π -Elektronen verbunden sind, die eine abgeschlossene Gruppe im Sinn der Wellenmechanik bilden.

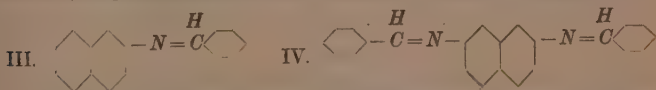
Einige Erkenntnisse wurden zunächst an Benzolderivaten gewonnen. Beim Übergang vom Stilben zum *p*-Distyrylbenzol (I) (Abb. 1) sowie vom Azobenzol zum *p*-Bisazobenzol (II) (Abb. 2)



zeigt sich eine Verschiebung der Absorption zu längeren Wellen, die Chromophore beeinflussen sich also gegenseitig. Allerdings ist es bei den genannten Verbindungen — zumindest formal — möglich, zwischen den chromophoren Gruppen einen Übergang über ein konjugiertes System anzunehmen. Um nun die Möglichkeit — auch die formale — des Vorhandenseins einer Konjugation auszuschließen und unsere Frage möglichst allgemein beantworten zu können, gingen wir zum Naphthalin über. Nach E. HÜCKEL¹⁾ ist beim Naphthalin eine Lokalisierung der „Doppelbindungen“ nicht möglich, da der Grundzustand die höchste Symmetrie hat, die mit der Atomanordnung vereinbar ist. Die 10 π -Elektronen des Naphthalinmoleküls bilden eine abgeschlossene Gruppe. Die Frage, ob eine solche Elektronengruppe die Fähigkeit besitzt, eine gegenseitige Beeinflussung chromophorer Gruppen zu vermitteln, kann experimentell beantwortet werden, wenn man das Absorptionsspektrum eines Naphthalinderivats, das an beiden Kernen je eine chromophore Gruppe trägt (Bisderivat), vergleicht mit dem entsprechenden Naphthalinderivat, das nur eine chromophore Gruppe enthält (Monoderivat). Findet keine wechselseitige Beeinflussung statt, so zeigt der der chromophoren Gruppe zuzuordnende Teil der Absorptionskurve bei gleicher spektraler Lage lediglich für das Bisderivat doppelt so hohe ϵ -Werte wie für das Monoderivat. Findet hingegen eine Beeinflussung statt, so ist zu erwarten, daß das Absorptionsgebiet der chromophoren Gruppen im Bisderivat in einem anderen Wellenlängenbereich liegt als beim Monoderivat. (Verschiebung zu längeren Wellen analog dem Verhalten bei Beeinflussung durch Konjugation.)

Orientierende Versuche.

Der Einfachheit halber kondensierten wir zunächst β -Naphthylamin sowie 2'7-Naphthylendiamin mit Benzaldehyd und erhielten Benzal- β -naphthylamin (III) bzw. Bisbenzal-2'7-naphthylendiamin (IV)



Die Absorptionsspektren ließen jedoch erkennen (Abb. 3), daß die Werte von ϵ für den im langwelligen Teil des ersten Absorptionsgebiets aufsteigenden Ast der Absorptionskurve des Naphthylen-

¹⁾ E. HÜCKEL, Z. Physik 70 (1931) 204; 76 (1932) 628.

diaminderivats mit den verdoppelten Werten der ihnen entsprechenden des Naphthylaminderivats übereinstimmen. Jenseits des Maximums sind die Verhältnisse infolge der Überlagerung mehrerer Absorptionsgebiete nicht mehr übersichtlich genug, um eine eindeutige Entscheidung über die genaue Lage der ersten Absorptionsmaxima und den Verlauf des absteigenden Astes der Absorptionskurve des ersten Absorptionsgebiets treffen zu können. Mit Sicherheit kann nur

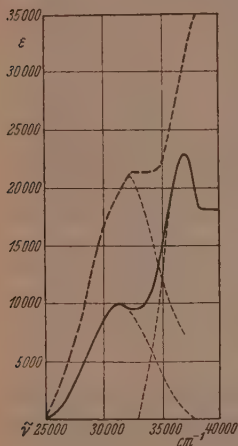


Abb. 3.

- Bisbenzal-2'7-naphthylendiamin.
 — Benzal-2-naphthylamin.

gesagt werden, daß das erste Absorptionsgebiet des Bisderivats nicht zu längeren Wellen gegenüber dem des Monoderivats verschoben ist. Hinsichtlich der Lage des Maximums ist eher ein Hypsochromeffekt anzunehmen. Nun dürfte allerdings die Induktivität der Azomethingruppe nicht sehr groß sein. Auch geht aus der Arbeit von E. HERTEL und M. SCHINZEL¹⁾ hervor, daß die Chromovariabilität der Azomethingruppe relativ gering ist.

Wir suchten deshalb nach einem Chromophor, der sowohl möglichst große Induktivität als auch möglichst große Chromovariabilität besitzt. Ein Urteil über die relative Stärke der induktiven Wirkung chromophorer Gruppen konnte aus dem Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten der Anlagerung von Jodmethyl an Anilinderivate gebildet werden, in denen in para-Stellung zur Aminogruppe die chromophoren Gruppen als Substituenten eingeführt wurden. Der Reaktionsablauf wurde in Aceton

als Lösungsmittel bei 50° C verfolgt durch elektrometrische Titration des ionoid gewordenen Jods. Die Ergebnisse bringt Tabelle 1.

Tabelle 1.

Reaktion $X \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NH}_2 + \text{CH}_3\text{J} \longrightarrow X \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NH}_2\text{CH}_3\text{J}^+\text{J}^-$ in Aceton.

X	CN	N=N—C ₆ H ₅	Br	CH=CH—C ₆ H ₅	H	OCH ₃
k ₅₀	0'00056	0'002	0'007	0'019	0'024	0'089

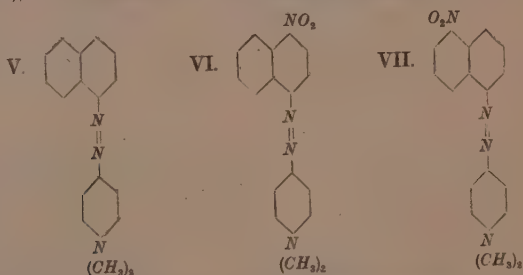
¹⁾ E. HERTEL und M. SCHINZEL, Z. physik. Chem. (B) 48 (1941) 289.

Aus der Tabelle geht hervor, daß die Induktivität der Styrylgruppe sich nur wenig von der des Wasserstoffatoms unterscheidet, die Induktivität der Benzolazogruppe hingegen erheblich stärker ist. Der Vergleich der Absorptionsspektren entsprechender Stilben- und Azobenzolderivate zeigt ferner, daß auch die Chromovariabilität der Azogruppe größer ist als die der Vinylengruppe (Tabelle 2).

Tabelle 2.

	I	II	III	Maß für Chromo- variabilität	
X Y	H H	H N(CH ₃) ₂	NO ₂ N(CH ₃) ₂		
	ν_{\max}	ν_{\max}	ν_{\max}	$\nu_I - \nu_{II}$	$\nu_I - \nu_{III}$
$X \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ -C=C- \end{array} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ - \end{array} Y$	32900	30200	23500	2700	9400
$X \begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ -N=N- \end{array} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ - \end{array} Y$	32100	24600	20600	7500	11500

Vor kurzem teilte der eine¹⁾ von uns mit, daß Substituenten auf funktionelle Gruppen im gleichen Sinne vom anderen Kern des Naphthalinmoleküls aus wirken wie von dem Kern aus, an dem sich die funktionelle Gruppe befindet. Das gleiche gilt auch für die Wirkung von Substituenten auf chromophore Gruppen, wie das Verhalten des Absorptionsspektrums von *p*-Dimethylaminobenzolazo- α -naphthalin(V) zeigt, wenn man eine Nitrogruppe einmal in para-Stellung (VI), ein anderes Mal in peri-Stellung einführt (VII).



Bei Einführung der Nitrogruppe in die para-Stellung wird das der Azogruppe zugeordnete Absorptionsgebiet um $\Delta\nu = 3000 \text{ cm}^{-1}$, bei

¹⁾ E. HERTEL, Z. Elektrochem. 47 (1941) 813.

Einführung in die peri-Stellung um $\Delta\nu = 1200 \text{ cm}^{-1}$ zu längeren Wellen verschoben (Abb. 4).

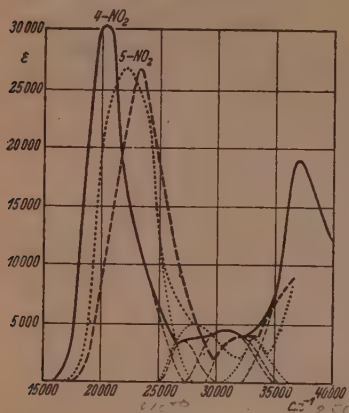
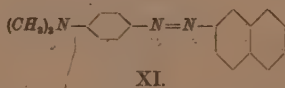
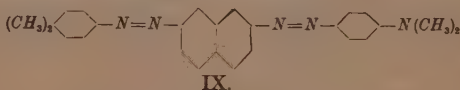
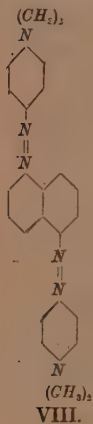


Abb. 4.

- 4-Nitro-1-naphthalinazo-4'-dimethylanilin.
 5-Nitro-1-naphthalinazo-4'-dimethylanilin.
 - - - - 1-Naphthalinazo-4'-dimethylanilin.

Die entscheidenden Versuche.

Nachdem erwiesen war, daß die Azogruppe starke Induktivität sowie erhebliche Chromovariabilität besitzt und daß induktive (chromolatorische) Wirkungen von einem Naphthalinkern zum andern übertragen werden können, mußte an Naphthalinderivaten, die an jedem Kern eine Azogruppe tragen, unsere Frage zu beantworten sein. Hergestellt wurden: Bis-(para-Dimethylaminobenzolazo-)1'5-naphthalin (VIII), Bis-(para-Dimethylaminobenzolazo-)2'7-naphthalin (IX), *p*-Dimethylaminobenzolazo- α -naphthalin (X), *p*-Dimethylaminobenzolazo- β -naphthalin (XI):



Die Absorptionsspektren wurden aufgenommen und die Absorptionsgebiete nach dem Additivitätsprinzip¹⁾ aufgeteilt (Abb. 5, 6). Dann wurden die ersten, den Azogruppen zuzuschreibenden Absorptionsgebiete der Bisderivate mit denen der entsprechenden Monoderivate

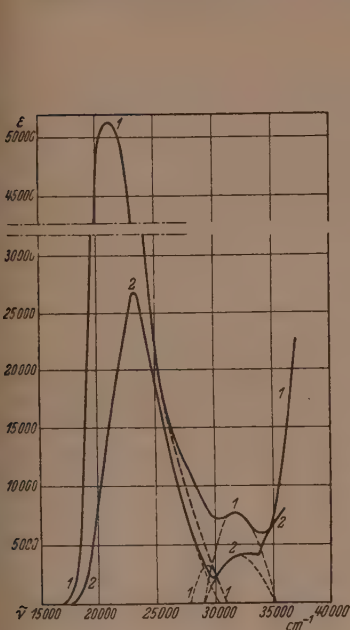


Abb. 5.

- 1 — 1 Bis-(*p*-dimethylaminobenzolazo)-1'5-naphthalin.
2 — 2 *p*-Dimethylaminobenzolazo-1-naphthalin.

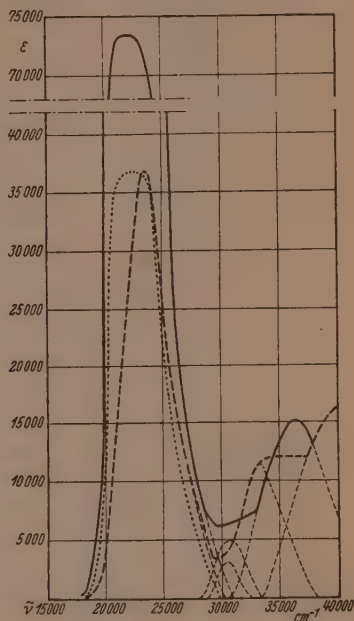


Abb. 6.

- Bis-(*p*-Dimethylaminobenzolazo)-2'7-naphthalin.
- - - Dimethylaminobenzolazo-2'7-naphthalin.

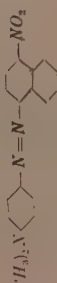

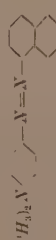



verglichen. Hierbei ergab sich, daß die Werte für ϵ , und für $\int \epsilon \cdot d\nu$ der Bisderivate annähernd doppelt so groß sind wie die der Monoderivate, daß aber die langwelligen Absorptionsgebiete bei den Bisderivaten gegenüber den Monoderivaten nach langen Wellen ver-

¹⁾ E. HERTEL und H. LÜHRMANN, Z. physik. Chem. 44 (1939) 261.

Tabelle 3.

Absorbens	Vorabsorptions- gebiet		Absorptions- gebiet V_1		Absorptions- gebiet V_2		Absorptions- gebiet V_3						
	ν_{\max} $\cdot 10^{-2}$	ϵ_{\max} $\cdot 10^{-2}$	$\int \epsilon \cdot d\nu$ $\cdot 10^{-6}$	ν_{\max} $\cdot 10^{-2}$	ϵ_{\max} $\cdot 10^{-2}$	$\int \epsilon \cdot d\nu$ $\cdot 10^{-6}$	ν_{\max} $\cdot 10^{-2}$	ϵ_{\max} $\cdot 10^{-2}$	$\int \epsilon \cdot d\nu$ $\cdot 10^{-6}$				
	214	14	5	276	185	76	40	316	58	15	350	145	
	226	6	2	320	205	106	51	384	36	7	400	38	6
	217	24	12	284	465	257	54	356	23	13	392	39	11
				246	240	128	50	320	28	8	363	66	29
				211	320	175	56	308	160	78	?		
				207	380	160	41	265	40	16	?		
				201	325	124	35	245	20	4			
				329	237	158	65						
				294	580	285							

Tabelle 4.

Absorbens	Absorptions- gebiet I_1			Absorptions- gebiet V_2			Absorptions- gebiet V_3			
	ν_{\max} $\cdot 10^{-2}$	ϵ_{\max} $\cdot 10^{-2}$	$\int \epsilon_1 \cdot d\nu$ $\cdot 10^{-4}$	H.B.	ν_{\max} $\cdot 10^{-2}$	ϵ_{\max} $\cdot 10^{-2}$	$\int \epsilon_2 \cdot d\nu$ $\cdot 10^{-4}$	ν_{\max} $\cdot 10^{-2}$	ϵ_{\max} $\cdot 10^{-2}$	$\int \epsilon_3 \cdot d\nu$ $\cdot 10^{-4}$
	203	302	140	40	272	36	9	308	46	21
	221	268	148	53	282	50	21	333	38	10
	233	268	148	54	290?			320	40	15
	212	512	304	52	290?			318	77	30
	237	368	180	45	364	30	7	332	114	45
	222	734	448	55	314	50	15	365	150	105

schoben sind. Die beiden 1'5- bzw. 2'7-ständigen Azogruppen beeinflussen sich also gegenseitig in gleicher Weise wie zwei in Konjugation zueinander stehende Gruppen. Hierdurch ist bewiesen, daß die Verbindung zweier chromophorer Gruppen durch ein Atomsystem mit abgeschlossener π -Elektronengruppe in analoger Weise wirkt wie die Verbindung durch Konjugation. Es sei noch darauf hingewiesen, daß es im 1'5-Derivat möglich ist, im Formelbild eine fortlaufende Konjugation zu formulieren:



was beim 2'7-Bisderivat jedoch nicht einmal rein formal möglich ist. Es handelt sich also nicht etwa um eine verkappte Konjugationswirkung!

Mehrere Azogruppen im gleichen Molekül wirken als getrennte Chromophore.

Nachdem entschieden war, daß zwei chromophore Gruppen sich durch Vermittlung eines Atomsystems mit abgeschlossener π -Elektronengruppe gegenseitig beeinflussen, blieb noch die Frage zu beantworten, ob die chromophoren Gruppen in solchen Verbindungen getrennte Chromophore sind, die jeder für sich Licht absorbieren, oder ob sie mit dem Zwischensystem zu einem einheitlichen Chromophor verschmelzen. Durch eine Arbeit von E. HERTEL¹⁾ ist nachgewiesen worden, daß die Gruppen Divinylen und Vinylenazomethin zu einheitlichen Chromophoren „verschmelzen“, so daß sich den einzelnen Teilen der Gruppen keine spezifischen Absorptionsgebiete zurechnen lassen. Die gefundenen Absorptionsgebiete sind vielmehr den ganzen Gruppen zuzuschreiben.

Die folgenden Untersuchungen zeigen nun, daß das bei chromophoren Gruppen mit zwischengeschalteten π -Elektronengruppen an aromatischen Ringsystemen nicht der Fall ist. Bei den bisher behandelten Bisazoverbindungen liegt nur ein Absorptionsgebiet mit hohem Absorptionsmaximum und hoher Absorptionsstärke vor. In ihnen befinden sich aber die beiden Azogruppen infolge der Symmetrie des Molekülbaues im gleichen Zustand, so daß ihre Absorptionsgebiete ohnehin den gleichen Spektralbereich umfassen. Das gefundene Absorptionsgebiet kann also durch bloße Addition der beiden ein-

¹⁾ E. HERTEL, Z. Elektrochem. 47 (1941) 28.

ander gleichen Absorptionsgebiete der beiden gleichen Chromophore zustande gekommen sein. Ob eine Verschmelzung stattfindet, kann hier nicht entschieden werden, zumal die Absorptionsmaxima der Bisderivate praktisch doppelt so hoch sind als die der entsprechenden Monoderivate.

Die Entscheidung konnte getroffen werden an einem Bisazoderivat, in dem durch Einführung eines Substituenten die zweiseitige Symmetrie aufgehoben war. Untersucht wurde das *p*-Dimethylamino-*p*-bisazobenzol



Das Absorptionsspektrum dieser Verbindung (Abb. 7) zeigt zwei Absorptionsgebiete, die zwanglos je einer Azogruppe zugeordnet werden können, und zwar rührt das langwellige Absorptionsgebiet von der Azogruppe her, zu der in para-Stellung die Dimethylaminogruppe steht. Daß das Absorptionsgebiet gegenüber dem des *p*-Dimethylaminoazobenzols zu längeren Wellen verschoben ist, ist darauf zurückzuführen, daß die in para-Stellung zur Azogruppe befindliche zweite Azogruppe die bathochrome Verschiebung verstärkt. Wie zu erwarten war, wirkt sie ähnlich — nur etwas schwächer — wie eine paraständige Nitrogruppe. Wir können also — im Einklang mit früheren Erfahrungen¹⁾ — eine Reihe von Verbindungen aufstellen, in der das langwellige Absorptionsgebiet zu längeren Wellen fortschreitet: Azobenzol, *p*-Dimethylaminoazobenzol, *p*'-Benzolazo-*p*-dimethylaminoazobenzol, *p*'-Nitro-*p*-dimethylaminoazobenzol

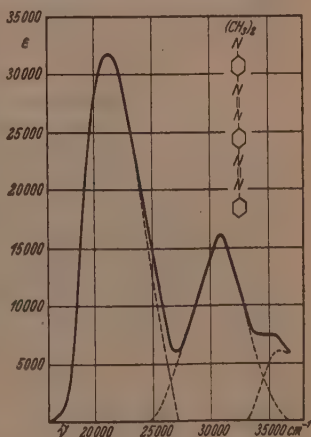


Abb. 7. ——— *p*-Dimethylamino-*p*-bisazobenzol.

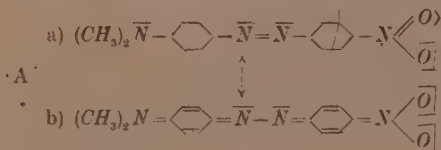
Das zweite Absorptionsgebiet des *p*-Dimethylamino-bisazobenzols ist der Azogruppe zuzuschreiben, zu der keine paraständige Dimethylaminogruppe vorhanden ist. Es liegt fast an der gleichen Stelle

¹⁾ E. HERTEL und H. LÜHRMANN, Z. physik. Chem. 44 (1939) 261.

($\nu_{\max} = 31\,000\text{ cm}^{-1}$) und erreicht fast die gleiche Höhe wie das Hauptabsorptionsgebiet des Azobenzols ($\nu_{\max} = 32\,000\text{ cm}^{-1}$). Daß dieses Absorptionsgebiet gegenüber dem des Bisazobenzols ($\nu_{\max} = 28\,000\text{ cm}^{-1}$) um etwa $3\,000\text{ cm}^{-1}$ zu kürzeren Wellen verschoben ist, kann darauf zurückgeführt werden, daß durch die paraständige Dimethylaminogruppe die chromolatorische Wirkung der von ihr beeinflussten Azogruppe geschwächt wird, so daß sie auf die Lage des Absorptionsgebiets der zweiten Azogruppe einen geringeren Einfluß nehmen kann. Vielleicht kommt noch hinzu, daß die beiden im *p*-Bisazobenzol symmetrisch liegenden Azogruppen in einer Art Resonanz zueinander stehen, die aufgehoben wird, wenn einseitig ein Substituent eingeführt wird, der die eine Azogruppe stark beeinflusst. Nach Aufhebung der Resonanz geht dann die zweite Azogruppe in einen Zustand über, der sich von ihrem Zustand im Azobenzol nur wenig unterscheidet.

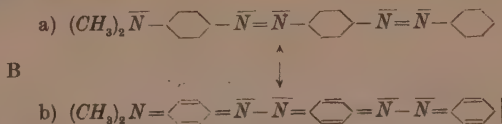
Stellungnahme zur Mesomerielehre.

In den letzten Jahren sind von verschiedenen Seiten Versuche unternommen worden, das Verhalten organischer Farbstoffe mit Hilfe der Mesomerielehre zu deuten. Überblicken wir das gesamte experimentelle Material, das zur Zeit vorliegt, so ist festzustellen, daß in der Tat die Mesomerielehre eine Reihe von Erscheinungen befriedigend zu erklären vermag. Die reizvollen Studien TH. FÖRSTERS¹⁾ über die Triphenylmethan-Farbstoffe liefern zweifellos die zur Zeit überzeugendste Interpretation der in dieser Körperklasse aufgefundenen Farbeigentümlichkeiten. Jedoch will es uns scheinen, als ob die formale Anwendung der Mesomerielehre auf alle Erscheinungen der Farbstoffchemie ebenso verfehlt wäre wie die frühere Anwendung der formalen chinoiden Strukturlehre. Eine Verbindung wie *p*-Dimethylamino-*p'*-nitroazobenzol wäre nach der Mesomerielehre zu formulieren durch:



¹⁾ TH. FÖRSTER, Z. Elektrochem. 47 (1941) 52.

Ersetzen wir nun aber die Nitrogruppe durch die Azobenzolgruppe, so ergibt sich:



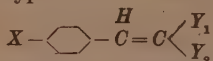
Die Mesomerielehre würde die Verschiebung der Absorption zu längeren Wellen erklären durch das Anteiligwerden der b-Formen. Dem widerspricht aber der experimentelle Befund in der Verbindung B. Hier liegt das Absorptionsgebiet der zweiten Azogruppe fast an der gleichen spektralen Stelle wie beim Azobenzol.

Der Zustand der rechten Hälfte von B dürfte sich also kaum von dem des Azobenzols unterscheiden. Demgegenüber wird das Absorptionsgebiet der ersten Azogruppe in B stärker zu langen Wellen verschoben als im *p*-Dimethylaminoazobenzol. Wir glauben deshalb annehmen zu müssen, daß die Deutung für das spektrale Verhalten der ersten Azogruppe in unserer Verbindung darin zu suchen ist, daß die beiden para- und para'-ständigen Substituenten zur ersten Azogruppe — die Dimethylaminogruppe einerseits und die zweite Azogruppe andererseits —, die über die beiden Benzolkerne als Systeme mit abgeschlossener π -Elektronengruppe auf den Chromophor wirken, eine Deformation der ersten Azogruppe hervorrufen, die ihren Ausdruck im Verschieben des ersten Absorptionsgebiets findet.

Allerdings soll nicht bestritten werden, daß es möglich sein kann, die „Deformation“ der Azogruppe auf eine Veränderung ihres mesomeren Zustandes zurückzuführen, etwa $-\bar{\text{N}}=\bar{\text{N}}- \longleftrightarrow -\overset{+}{\bar{\text{N}}}-\bar{\text{N}}-$, nur scheint es uns unwahrscheinlich zu sein, daß der Zustand des ganzen Moleküls im Sinne der Formulierung B aufgefaßt werden muß, insbesondere daß der unsubstituierte endständige Benzolkern an der Mesomerie beteiligt ist.

Demgegenüber halten wir es für wahrscheinlich, daß in Verbindungen vom Typ A das ganze Molekül an der Mesomerie beteiligt ist (Abb. 8, 9). Das ist wohl darauf zurückzuführen, daß sich in solchen Verbindungen Substituenten gegenüberstehen, von denen der eine (die Aminogruppe) als Donator, der andere (die Nitrogruppe) als Acceptor für Elektronen fungieren kann. In diesem Zusammenhang sei auf die kürzlich erschienene Arbeit von E. HERTEL und

K. A. HOFFMANN¹⁾ zurückgegriffen. Es hatte sich dort gezeigt, daß in Verbindungen vom Typ



die spektrale Lage des ersten Absorptionsgebiets weitgehend unempfindlich gegen Wechsel in den Substituenten Y ist, solange $X = \text{H}$

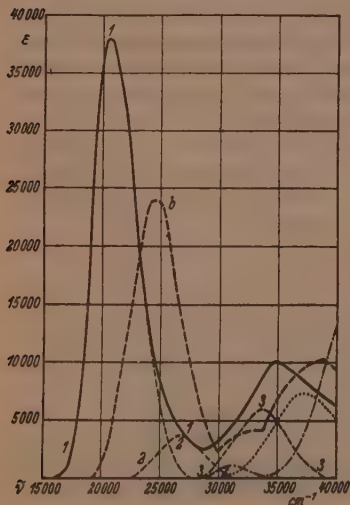


Abb. 8.

1 — 1 *p*-Dimethylamino-*p'*-nitro-azobenzol.
 ---- b *p*-Dimethylamino-azobenzol.

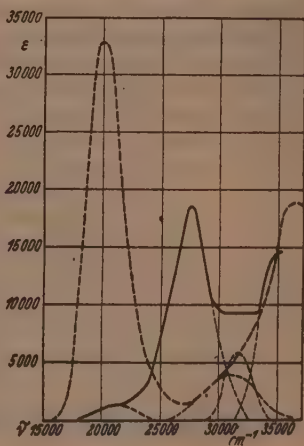


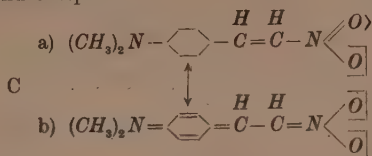
Abb. 9.

— Benzolazo-1-naphthalin.
 ---- *p*-Nitro-benzolazo-1-naphthylamin (4).

ist. Substituiert man in der para-Stellung hingegen eine Dimethylaminogruppe, so ist der Chromophor empfindlich gegenüber einem Substituentenwechsel Y betreffend. Im Sinne der Mesomerielehre wäre dieser Befund so zu deuten: Solange der Benzolkern unsubstituiert ist, entspricht der Zustand des Moleküls weitgehend der benzoiden Grenzformel Ca ; sobald aber die paraständige Dimethyl-

¹⁾ E. HERTEL und K. A. HOFFMANN, Z. physik. Chem. 50 (1941) 382.

aminogruppe eingeführt ist, wird das ganze Molekül mesomeriefähig und sein Zustand entspricht:



Es will uns nach unseren experimentellen Erfahrungen erscheinen, daß die in Deutschland insbesondere von B. EISTERT¹⁾ vertretene Mesomerielehre, die durch die Arbeiten von TH. FÖRSTER²⁾ eine so überzeugende theoretische Fundierung gefunden hat, das Verhalten von Farbstoffmolekülen vom Typ A und C sowie auch in der Reihe der Triphenylmethan-Farbsalze und ähnlichen Gebilden zu deuten vermag, daß sie aber auch ihre Grenzen hat, die festzulegen eine reizvolle Aufgabe für den Experimentator ist.

Darstellung der Präparate.

p-Dimethylaminobenzolazo- α -naphthalin.

p-Dimethylaminobenzolazo- α -naphthalin wurde nach der Vorschrift, die C. A. BISCHOFF³⁾ angibt, hergestellt und durch zweimaliges Umkristallisieren aus Aceton gereinigt. Die tiefroten Kristalle zersetzten sich bei 100°.

p-Dimethylaminobenzolazo- β -naphthalin.

Zur Darstellung des *p*-Dimethylaminobenzolazo- β -naphthalins wurde die Methode von H. GOLDSCHMIDT und B. BARDACH⁴⁾ benutzt. Es wurde zweimal aus Benzol + Ligroin umkristallisiert und schmolz bei 174°.

p-Dimethylaminobenzolazo-nitronaphthalin (1'5).

1'5-Nitronaphthylamin wird in 15% iger heißer Salzsäure gelöst, die heiße Lösung filtriert und unter Rühren sehr schnell abgekühlt, dabei scheidet sich das Chlorhydrat aus. Wenn die Temperatur der Mischung noch etwa +1° beträgt, gibt man Eisstückchen hinein und läßt unter weiterem Rühren etwas mehr als die theoretische Menge einer stark gekühlten 20% igen Natriumnitritlösung, die man vorher schwach mit gekühlter verdünnter Salzsäure angesäuert hat, zutropfen. Wenn sich alles Chlorhydrat aufgelöst hat, filtriert man und stumpft mit Natriumacetat ab. Dann läßt man zu dem eisgekühlten Filtrat eine gekühlte Lösung der berechneten Menge Dimethylanilin in 50% igem Alkohol zufließen, wobei ständig

¹⁾ B. EISTERT, Tautomerie und Mesomerie. Stuttgart 1938. Angew. Chem. 52 (1939) 353. ²⁾ TH. FÖRSTER, Z. physik. Chem. 47 (1940) 245; 48 (1940) 12.

³⁾ C. A. BISCHOFF, Ber. dtsch. chem. Ges. 23 (1890) 1908. ⁴⁾ H. GOLDSCHMIDT und B. BARDACH, Ber. dtsch. chem. Ges. 25 (1892) 1373.

gerührt werden muß. Nach kurzer Zeit fällt das *p*-Dimethylaminobenzolazonitronaphthalin (1'5) in orange-roten Flocken aus. Der Niederschlag wird abfiltriert und durch Kochen mit verdünntem Ammoniak und Aufschlämmen in siedendem Wasser von anorganischen Verunreinigungen befreit. Nach dem Absaugen bleibt ein orangebraunes Pulver zurück, das durch Umkristallisieren aus Benzol gereinigt wird und zwischen 201° und 202° schmilzt. Analyse: *C* gef. 67'4, theor. 67'5%; *H* gef. 5'03, theor. 4'99%.

p-Dimethylaminobenzolazo-nitronaphthalin (1'4).

p-Dimethylaminobenzolazo-nitronaphthalin (1'4) wurde aus 1'4-Nitronaphthalin genau wie das *p*-Dimethylaminobenzolazo-nitronaphthalin (1'5) dargestellt. Das dabei entstehende Pulver (dunkelrot) wurde zweimal aus Alkohol umkristallisiert, aus dem es in breiten Nadeln oder Blättchen kristallisiert, die bei 181° schmelzen. Analyse: *C* gef. 67'4, theor. 67'5%; *H* gef. 5'09, theor. 5'00%; *N* gef. 17'5, theor. 17'6%.

Bis-(*p*-Dimethylaminobenzolazo-)1'5-naphthalin.

H. ERDMANN¹⁾ gibt in seiner Arbeit über die Konstitution der isomeren Naphthalinderivate eine Methode zur Herstellung der Tetrazolösung des Naphthylendiamins an. Die auf diese Weise bereitete Tetrazolösung wurde mit Natriumacetat abgestumpft und in eine eisgekühlte Lösung von Dimethylanilin in Alkohol gegossen. Dabei muß das Mengenverhältnis der Flüssigkeitsmenge der Tetrazolösung zu der der Dimethylanilinlösung etwa 1:1 betragen. Nach längerem Rühren fällt ein orangegelber Niederschlag aus, der durch Kochen in verdünntem Ammoniak und Wasser und zweimaliges Umkristallisieren aus Benzol gereinigt wurde.

Der Farbstoff kristallisiert aus Benzol in kleinen, glänzenden, dunkelroten Nadeln und schmilzt erst oberhalb 300°. Analyse: *C* gef. 74'0, theor. 73'9%; *H* gef. 6'16, theor. 6'16%; *N* gef. 19'7, theor. 19'9%.

Bis-(*p*-Dimethylaminobenzolazo-)2'7-naphthalin.

Bis-(*p*-Dimethylaminobenzolazo-)2'7-naphthalin wurde nach Art des Bis-(*p*-Dimethylaminobenzolazo-)1'5-naphthalins aus 2'7-Naphthylendiamin dargestellt und dreimal aus Benzol umkristallisiert.

Es bildete kleine rostbraune Kristalle, die bei 261° dunkel werden und bei 263° schmelzen. Analyse: *C* gef. 74'0, theor. 73'9%; *H* gef. 6'11, theor. 6'16%.

p-Bisazobenzol.

Bisazobenzol wurde nach den Angaben von P. RUGGLI und CH. PETITJEAN²⁾ hergestellt. Es schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus Eisessig bei 167°.

p-Dimethylamino-*p*-bisazobenzol.

J. T. HEWITT und F. B. THOLE³⁾ geben eine Darstellungsmethode für *p*-Dimethylamino-*p*-bisazobenzol an. Diese wurde angewandt und das Präparat durch zweimaliges Umkristallisieren aus Pyridin gereinigt. Es bildete rostrote Kristalle und schmolz bei 196°.

¹⁾ H. ERDMANN, Liebigs Ann. Chem. 247 (1888) 362. ²⁾ P. RUGGLI und CH. PETITJEAN, Helv. 21 (1938) 720. ³⁾ J. T. HEWITT und F. B. THOLE, J. chem. Soc. London 95 (1909) 1394.

Benzal- β -naphthylamin.

Benzal- β -naphthylamin wurde nach L. CLAISEN¹⁾ aus Benzaldehyd und β -Naphthylamin dargestellt. Zur Reinigung wurde es viermal in Alkohol mit Tierkohle gekocht. Smp. 102° bis 103°.

Bisbenzal-2'7-naphthylendiamin.

2'7-Naphthylendiamin wurde in heißem Alkohol gelöst und in der Hitze die entsprechende Menge destillierten Benzaldehyds zugefügt. Nach dem Abkühlen schied sich ein etwas rötlicher Niederschlag aus. Er wurde durch Kochen in Alkohol mit Tierkohle gereinigt. Die Ausbeute wurde durch Kochen der Mutterlauge mit Tierkohle und Eindampfen beträchtlich erhöht.

Bisbenzal-2'7-naphthylendiamin kristallisiert aus Alkohol in hellgelben Nadeln, die den Smp. 167° bis 168° haben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Überlassung von Apparaten und die Bewilligung von Mitteln zu großem Dank verpflichtet.

¹⁾ L. CLAISEN, Liebigs Ann. Chem. **237** (1887) 273.

Danzig-Langfuhr, Physikalisch-Chemisches Institut der Techn. Hochschule.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die *Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen* und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

Am 3. September 1942

verschied im Alter von 71 Jahren nach kurzer, schwerer Krankheit

PROFESSOR DR. PHIL. DR.-ING. E. H.

MAX BODENSTEIN

VORMALS DIREKTOR DES PHYSIKALISCH-CHEMISCHEN
INSTITUTS DER UNIVERSITÄT BERLIN

In dem Entschlafenen verliert die Wissenschaft den Schöpfer grundlegender, bahnbrechender Arbeiten über Kinetik und Photochemie der Gasreaktionen. Durch eigene wissenschaftliche Leistung, durch zielbewußte Führung jüngerer Mitarbeiter sowie durch selbstlose und vertrauensvolle Förderung des wissenschaftlichen Nachwuchses hat er seinen Beruf als akademischer Lehrer in hervorragender Weise erfüllt. Freunde und Schüler trauern um den Verstorbenen als Gelehrten und Menschen.

Die Zeitschrift für physikalische Chemie verliert den verdienstvollen Herausgeber, der sie seit dem Jahre 1922 betreute.

In Trauer und Dankbarkeit

Die Redaktion der Zeitschrift für physikalische Chemie

Klaus Clusius Carl Wagner

Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges.

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 137:

Zur Struktur des dimeren *Al*-trimethyls bzw. *Al*-trihalogenids.

Von

K. W. F. Kohlransch und J. Wagn  r.

(Mit 3 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 8. 4. 42.)

Es werden die mit großer Dispersion aufgenommenen RAMAN-Spektren von Aluminiumtrimethyl und Trimethylamin und deren Polarisationsverhältnisse sowie die RAMAN-Spektren von kristallisiertem Hexachlor- und Hexabromäthan mitgeteilt. Die Diskussion befaßt sich vorwiegend mit der Struktur der dimeren *Al*-Triderivate. Es wird gezeigt, daß das Methyl- und die Halogenderivate vermutlich gleiche Struktur haben. Für diese wird ebenso wie bei GERDING-SMIT, aber mit verbesserter Beweisführung, die athylen  hnliche Konfiguration (Symmetrie D_{2h}) wahrscheinlich gemacht.

A. Der Befund von GERDING-SMIT.

In einer wertvollen Experimentaluntersuchung haben kürzlich GERDING-SMIT¹⁾ (abgekürzt: G.S.) die RAMAN-Spektren von festem und geschmolzenem *Al* · *Y*₃ mit *Y* = *Cl*, *Br*, *J* aufgenommen und für das geschmolzene Chlorid auch die Polarisationsverhältnisse bestimmt. Für die geschmolzenen Stoffe wurde gefunden:

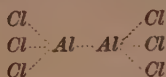
$\nu = dp?$	dp	0'6;	dp	0'2;	—
<i>Al</i> : 112 (6, zb); 164 (3, zs); 217 (5, zs); 284 (2, zb); 340 (10, zb);	—	;			
<i>Br</i> : 73 (6b); 112 (3, s); 140 (5, zb); 176 (2, zs); 204 (10, zs); 221 (1 1/2 s);					
<i>J</i> : 53 (6, zb); 94 (6, zb); — ; 146 (10, b); — ;					
$dp?$	0'3;	dp .			
<i>Al</i> : 438 (1 1/2, zb); 506 (3b); 606 (2 1/2 b).					
<i>Br</i> : 291 (1 1/2, zb); 407 (2 1/2 b); 491 (3, zb).					
<i>J</i> : 195 (1 1/2, zb); 344 (2 1/2 b); 406 (3, b).					

Ergänzend sei hierzu bemerkt, daß das von ROSENBAUM²⁾ mitgeteilte RAMAN-Spektrum des *AlBr*₃ mit obigen Angaben in recht guter Übereinstimmung steht, jedoch wird an Stelle der breiten tiefsten Linie 73 (6b) ein Linienpaar: 67 (5) und 79 (5) beobachtet.

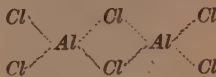
¹⁾ H. GERDING und E. SMIT, Z. physik. Chem. (B) 50 (1941) 171. ²⁾ E. J. ROSENBAUM, J. chem. Physics 8 (1940) 643. Anmerkung bei der Korrektur: Vgl. auch die inzwischen erschienenen Veröffentlichungen der gleichen Autoren in Z. physik. Chem. 51 (1942) 200 und 217.

Aus der Diskussion, in der G.S. den Schluß vom Schwingungsspektrum auf die Molekülstruktur zu ziehen suchen, seien die folgenden Hauptpunkte angeführt:

1. Die beobachteten RAMAN-Spektren sind mit jenen, die für ein monomeres AlY_3 , sei es in ebener Sternform (Symmetriegruppe D_{3h} , mit nur drei RAMAN-Linien), sei es in nichtebener Pyramidenform (Symmetriegruppe C_{3v} , mit nur vier RAMAN-Linien) zu erwarten wären, nicht vereinbar. In Übereinstimmung mit anderen Erfahrungen¹⁾ wird Doppelmolekülbildung $(AlY_3)_2$ angenommen und nun untersucht, mit welchen der für die verschiedenen Möglichkeiten gültigen Auswahlregeln die Beobachtung am besten vereinbar ist. Wenn man von einer ins einzelne gehenden Darstellung der Bindungsverhältnisse und Elektronenverteilung absieht und nur die gegenseitige Schwerpunktslage der Atome berücksichtigt, sind folgende Modelle möglich:

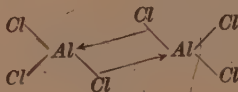


„Äthan“-Struktur.



„Äthylen“-Struktur.

Die Äthanstruktur würde die Symmetrie D_{3h} bzw. D_{3d} bedingen, die als Äthylenstruktur bezeichnete Anordnung dagegen die Symmetrie D_{2h} . Der Ausdruck Äthylenstruktur sei zunächst nur so verstanden, daß die beiden Al-Atome über zwei Elektronenpaare zusammengehalten werden, wobei hier allerdings zum Unterschied etwa gegen Dichloräthylen $Cl_2C=CCl_2$ noch zwei Chloratome zwischengeschaltet sind. G.S. kommen zu dem Schluß, daß die Spektren nur mit der Symmetrie D_{2h} vereinbar seien, so daß sie, wieder in Übereinstimmung mit anderen Erfahrungen²⁾ und den üblichen strukturchemischen Anschauungen³⁾, unter Bevorzugung der räumlichen vor der ebenen Struktur (beide haben die Symmetrie D_{2h}) zur Formulierung:



¹⁾ ABEGG, Handbuch der anorganischen Chemie III/1, S. 73. ²⁾ K. J. PALMER und N. ELLIOTT, J. Amer. chem. Soc. 60 (1938) 1852; Elektronenbeugung an dampfförmigem $AlCl_3$. ³⁾ Vgl. z. B. P. PFEIFFER, Freudenberg's Handbuch der Stereochemie. 1933. S. 1376. N. V. SIDGEWICK, The electronic theory of Valency. 1937. S. 244.

mit einem zum übrigen Molekül senkrecht stehenden Viererring (Nebenvalenzring 3 Art nach PFEIFFER) gelangen.

2. Für dieses Modell sind von den 18 Schwingungsformen neun RAMAN-aktiv, vier führen zu polarisierten, fünf zu depolarisierten RAMAN-Linien. Beobachtet wurde von G.S. (vgl. weiter oben) in $(AlCl_3)_2$ nur acht Linien, von denen drei sicher polarisiert, drei sicher und weitere zwei wahrscheinlich depolarisiert sind. (Wegen der unvermeidlichen Störung durch das *Hge*-Kontinuum muß wohl auch für die tiefste Linie 112 ebenso wie für die schwache Linie 438 der ρ -Wert als unsicher bezeichnet werden). Somit fehlt also zunächst eine für das Modell zu erwartende polarisierte Linie; und wenn man nur drei polarisierte Linien findet und dazu die Möglichkeit des Auftretens von Kombinationstönen einerseits, der Nichtbeobachtbarkeit zu schwach aktiver oder zu tiefer Schwingungen andererseits in Betracht zieht, wäre das Spektrum auch mit anderen Symmetrien, z. B. mit D_{3h} oder D_{3d} oder D_{4h} (vgl. die Symmetrietabelle 3 in der Arbeit von G.S.) vereinbar.

Das weitere Vorgehen von G.S. ist es nun, das wir für verfehlt halten und das den Anstoß dazu gab, uns mit dieser Angelegenheit zu befassen. G.S. zählen nämlich, um auf die Zahl von vier polarisierten Linien zu kommen, die Linie 340 in $AlCl_3$ doppelt und begründen dies wie folgt:

a) Im Bromid wurde an der entsprechenden Stelle das Auftreten eines Trabanten (221) tatsächlich beobachtet; im Chlorid ist die Linie breit und spaltet beim Übergang zum festen Zustand in zwei Linien 311 und 355 auf.

b) „Da die Linie 340 stark polarisiert ist ($\rho = 0.2$), ist es wohl sicher, daß beide zusammensetzenden Linien polarisiert sind“ (Anm. 1, S. 184).

c) Durch den Vergleich mit den Verhältnissen beim Sechsering, wo die zur symmetrischen Kontraktion (I) einerseits, zur „Vizinalschwingung“ (II) andererseits gehörigen Frequenzen 992 und 1009 sich ebenfalls nur wenig unterscheiden, soll diese Anschauung gestützt werden. „Es liegt dann auf der Hand anzunehmen, daß gerade die im festen Zustand aufgespaltene Linie 340 den im flüssigen Zustand in der Frequenz zusammenfallenden Schwingungen I und II zuzuordnen ist.“

Wir bemerken dazu: Dagegen, daß 340 als Doppellinie aufzufassen ist (Punkt a), ist nichts einzuwenden; wohl aber dagegen, daß es zwei Schwingungen gleicher Rasse sein sollen, die gleich-

frequent werden. Denn gleichrassige Schwingungen entarten nicht miteinander! Wenn auch zufällige dynamische Verhältnisse es bewirken sollten, daß die Schwingungsformen im ungekoppelten Zustand gleiche Frequenz besitzen, so würden sie im System infolge der „Kopplungsresonanz“ in zwei Linien aufspalten.

Auch das unter Punkt b und c Gesagte bedeutet keineswegs eine Stütze der Ansicht von G.S. Zu b) Wenn die beiden Komponenten, ähnlich wie im Bromid im Intensitätsverhältnis 10:1 stehen, dann kann man leicht ausrechnen, daß z. B. ein $\varrho \sim 0.1$ der stärkeren Linie durch die Überlagerung der schwächeren Linie mit $\varrho \sim 0.86$ nur auf den Endwert $\varrho \sim 0.14$ erhöht wird. Ein gemessener Endwert $\varrho = 0.2$ ist also keinerlei Anhaltspunkt dafür, daß beide Komponenten polarisiert sind. Zu c) Der Vergleich mit dem Sechsering ist abwegig; denn erstens ist bei Benzol die Frequenzähnlichkeit der beiden zum Vergleich herangezogenen Schwingungsformen durch zufällige dynamische Eigenschaften des Modells bedingt. Zweitens müßte man, wenn man schon mit dem Sechsering vergleicht, den parasubstituierten Ring betrachten, in welchem aber keine derartige Frequenzähnlichkeit mehr besteht. Ebenso dürfte man nicht ohne weiteres mit den Verhältnissen im nichtsubstituierten Viererring vergleichen, für den, im Gegensatz zu einer Bemerkung bei G.S., ja auch gewisse Erfahrungen vorliegen (vgl. S.R.E. Erg.-Bd., S. 17, 70, 156).

B. Eigene Überlegungen.

Es verbleiben also einschließlich des eben besprochenen Trabantens und der im Bromderivat beobachteten Aufspaltung der tiefsten Frequenz zehn Linien, von denen drei sicher polarisiert sind. Man könnte daher (so wie z. B. ROSENBAUM, loc. cit.) mit zunächst eben so gutem Recht auf das Vorliegen einer Äthanstruktur $Y_3Al \cdot AlY_3$ mit der Symmetrie D_{3h} schließen, für welche drei polarisierte und sechs depolarisierte Linien zu erwarten sind. Auch dieser Schluß wäre durch andere Erfahrungen insofern gestützt, als für das nach LAUBENGAYER-GILLIAM¹⁾ noch im Dampfzustand bei 70° ebenfalls dimere Aluminiumtrimethyl die Äthanstruktur durch Elektronenbeugungsversuche angeblich nachweisbar ist (DAVIDSON²⁾).

¹⁾ A. W. LAUBENGAYER und W. F. GILLIAM, J. Amer. chem. Soc. **63** (1941) 477; uns nur zugänglich durch das Referat in den Physik. Ber. **22** (1941) 1526.

²⁾ N. R. DAVIDSON, J. H. C. HUGILL, H. A. SKINNER und L. E. SUTTON, Trans. Faraday Soc. **36** (1940) 1212. Vgl. Physik. Ber. **22** (1941) 1716.

Doch käme einem solchen Schluß nur geringe Beweiskraft zu. Ein Vergleich zwischen modellmäßiger Erwartung und experimentellem Befund steht, wenn erstere sich außer auf die Abzählung der Schwingungen und deren Polarisationsverhältnisse nur auf eine ungefähre Abschätzung der Frequenzverteilung im Schwingungsspektrum stützt, so vielen berechtigten Einwänden offen, daß alle so gewonnenen Schlußfolgerungen erheblich an Gewicht einbüßen. Ganz wesentlich besser werden die Verhältnisse, wenn man die modellmäßige Frequenzverteilung errechnen kann; so häufig auch die einfache Modellrechnung gegenüber der Forderung einer exakten Beschreibung beobachteter Spektren versagt, so gesichert erscheint es im Hinblick auf das gesammelte umfangreiche und vielgestaltige Erfahrungsmaterial, daß sie die Haupteigenschaften der Spektren richtig und verläßlich vorausszusagen gestattet (vgl. dazu Abb. 1 und 3).

Wir haben daher die Schwingungsspektren der beiden — schon wegen der Elektronenbeugungsversuche — in erster Linie in Betracht kommenden Modelle, des äthylenartigen Typus $Y_2AlY_2AlY_2$ und des äthanartigen Typus $Y_3Al \cdot AlY_3$ für einfache Valenzkraftsysteme berechnet. Im ersten Falle mußten die Frequenzformeln für die bereits bei G.S. gegebenen Normalschwingungen abgeleitet werden, im zweiten Fall konnten wir auf nicht veröffentlichte Rechnungen von F. TRENKLER, die schon vor mehreren Jahren hier durchgeführt wurden, zurückgreifen. Alles diesbezüglich Wesentliche ist im mathematischen Anhang zusammengestellt.

Ferner konnten wir das experimentelle Material um das RAMAN-Spektrum des *Al*-Trimethyls vermehren. Dieses wurde erstmalig bearbeitet von FEHÈR-KOLB¹⁾; wir selbst hatten vor nun fast 2 Jahren Gelegenheit, an einem von Herrn FEHÈR beigestelltem Präparat mit großer Dispersion zu spektroskopieren und die Polarisationsverhältnisse zu bestimmen. Von diesen Ergebnissen (vgl. den experimentellen Anhang), die wir Herrn FEHÈR zur Verfügung gestellt hatten, ist unseres Wissens bisher noch nirgends Gebrauch gemacht worden.

Ebenso wie bei den *Al*-Halogeniden zeigt sich auch hier sofort, daß der Typus des $Al(CH_3)_3$ -Spektrums keineswegs zum Typ der Spektren von monomerem $X(CH_3)_3$ mit $X = N$ (experimenteller An-

¹⁾ F. FEHÈR und W. KOLB, Naturwiss. 27 (1939) 615.

hang), P^1), As^2), Sb^3), Bi^4) paßt. Daß es sich bei den letzteren Stoffen tatsächlich um ein pyramidales XC_3 -Gerüst mit der Symmetrie C_{3v} handelt, wird überzeugend dargetan durch die in der oberen Hälfte von Abb. 1 eingetragenen Rechenergebnisse von ROSENBAUM-RUBIN-SANDBERG¹⁾, die mit den bekannten Schwingungsformeln eines solchen Valenzkraftsystems (S.R.E., Erg.-Bd., S. 70) aus den beobachteten Frequenzen der beiden totalsymmetrischen Schwingungen die Kraft-

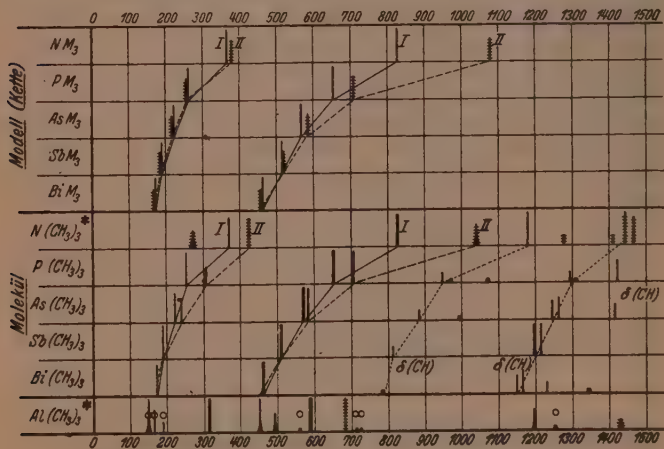


Abb. 1. Oberes Feld: Gerechnete Spektren für die pyramidenförmige Kette XM_3 (M = Methyl); II... zweifach entartete, I... einfache totalsymmetrische Schwingungen. Unteres Feld: Die RAMAN-Spektren von $X(CH_3)_3$; für quergestrichelte Linien wurde $\varrho \sim 6/7$ gefunden, für mit \circ bezeichnete ϱ nicht bestimmt.

konstanten und mit diesen die Frequenzen der entarteten Schwingungen bestimmten. Wie der Vergleich mit dem mittleren Feld der Abb. 1 zeigt, lassen sich auf diese Art die beobachteten Kettenpektren XC_3 und ihr Verlauf bei Variation von X völlig zufriedenstellend beschreiben. — Dagegen ist das Spektrum von $Al(CH_3)_3$

¹⁾ E. J. ROSENBAUM, D. J. RUBIN und C. R. SANDBERG, J. chem. Physics 8 (1940) 366. ²⁾ E. J. ROSENBAUM, D. J. RUBIN und C. R. SANDBERG, J. chem. Physics 8 (1940) 366. FEHER-KOLB, loc. cit. ³⁾ E. J. ROSENBAUM und T. A. ASHFORD, J. chem. Physics 7 (1939) 554. ⁴⁾ N. G. PAL, Proc. Roy. Soc. London 149 (1935) 29.

(unterste Zeile von Abb. 1) offenbar von ganz andersartigem Charakter, was im Hinblick auf die nachgewiesene Dimerisierung ja auch verständlich ist.

Überraschenderweise — überraschend im Hinblick darauf, daß nach den Elektronenbeugungsversuchen (vgl. weiter oben) dem Methylderivat des *Al* eine andere Struktur zukommen soll als seinen

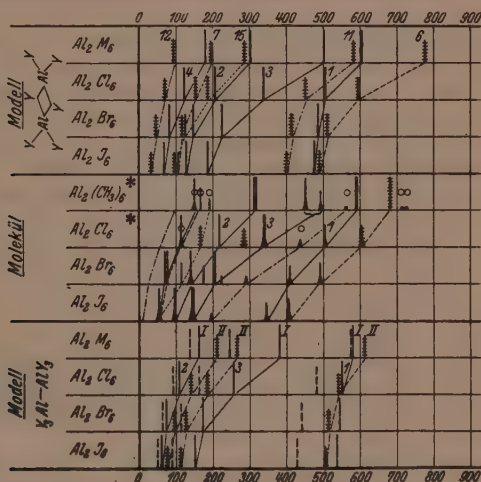


Abb. 2. Oberes und unteres Feld: Berechnete Modellspektren für die „äthylenartige“ und „äthanartige“ Struktur von Al_2Y_6 ; quergestrichelte Linien werden depolarisiert erwartet; die im unteren Feld längsgestrichelten Linien sind nur in D_{3h} RAMAN-aktiv und *dp*. Mittleres Feld: RAMAN-Spektren von Al_2Y_6 ; quergestrichelte Linien werden depolarisiert beobachtet, bei mit \circ bezeichneten Linien fehlt die gesicherte ρ -Angabe.

Halogenderivaten — ergibt sich nun aber eine ausgesprochene spektrale Verwandtschaft zwischen dem *Al*-Trimethyl und den Halogeniden; sie ist so eng, daß man, wie Abb. 2 im Mittelfeld zeigt, das noch unbekannte Trimethylspektrum in seinen Hauptzügen durch Extrapolation hätte erhalten können, allerdings bis auf eine Ausnahme. Diese bezieht sich auf das in der Abb. 2 durch eine Klammer zusammengefaßte Linienpaar 452 (8b, $\rho = 0.08$) und 493 (2sb, $\rho = 0.07$): die beiden so eng benachbarten Linien sind gleich, und zwar sehr hoch

polarisiert und sind trotzdem breit und verwaschen. Wir neigen dazu, dieses Linienpaar wegen seiner absonderlichen Eigenschaften als ein durch Fermiresonanz (Resonanz eines Grundtones z. B. mit der Oktave einer RAMAN-inaktiven Schwingung) entstandenes Doublett aufzufassen, das nur als einfache Linie zu zählen ist; den direkten Beweis dafür, daß dies richtig ist, können wir natürlich nicht erbringen.

In Abb. 2 sind im Mittelfeld die beobachteten, im oberen und unteren Feld die erwarteten Spektren für die Äthyl- bzw. Äthanstruktur eingezeichnet und es ist nun zu entscheiden, ob der Befund mehr für die eine oder die andere Formulierung spricht. Beim Vergleich ist zunächst auf eine in ihrer Auswirkung leicht übersehbare Vereinfachung der Modellrechnung zu achten: Bei dieser wurden die Federkräfte für alle Bindungen gleich groß angesetzt, während im Molekül $f(Al \cdot Y)$ in der Reihenfolge $Y = CH_3, Cl, Br, J$ abnimmt. Daher ist für alle Modelllinien die Frequenzabnahme von oben nach unten zu gering mit einer einzigen Ausnahme, nämlich für die $\omega(Al \cdot Al)$ -Schwingung im Äthantypus; diese ändert ja, wenn sie im Molekül vorkommt, ihre Federkraft nicht. Es ist also eine charakteristische Eigenschaft der Spektren der Äthanstruktur, daß sie eine mehr oder weniger lagenkonstante polarisierte, verhältnismäßig hochfrequente Linie aufweisen sollen. Hierfür ist in den Molekülspektren kein Anzeichen zu finden.

Man achte weiter auf die Frequenzverteilung der polarisierten Linien; bildet man z. B. die Verhältnisse ω_1/ω_3 und ω_3/ω_2 , die unabhängig mindestens vom Absolutwert $f=10d$ sind, dann erhält man folgende Gegenüberstellung:

	ω_1/ω_3			ω_3/ω_2		
	Äthylentypus	Befund	Äthantypus	Äthylentypus	Befund	Äthantypus
$Y = CH_3$	1'18	1'25	1'52	1'69	1'50	2'36
Cl	1'50	1'49	2'16	1'64	1'56	2'37
Br	2'14	1'99	3'14	1'55	1'46	2'37
J	2'55	2'35	3'52	1'50	1'55	2'45

Auch dieser Vergleich spricht sehr zugunsten der Äthylstruktur. Die Äthanstruktur verlangt für ω_1/ω_3 eine viel raschere Zunahme, weil ω_1 dabei, wie schon erwähnt, nahezu konstant sein sollte; sie liefert aber auch für ω_3/ω_2 einen um 60 % zu großen Wert, da ω_2 verhältnismäßig viel niedriger zu erwarten wäre.

Schließlich ist auch noch der Befund an den depolarisierten Linien mit der Erwartung zu vergleichen. Hier liegen die Verhältnisse weniger durchsichtig schon deshalb, weil es sich dabei meist um die weniger intensiven Linien handelt, und es fast stets verschiedene Möglichkeiten gibt, einige von ihnen als Ober- oder Kombinationstöne zu erklären und von anderen anzunehmen, sie seien der Beobachtung entgangen. Jedoch scheint uns wieder das Äthylenmodell dadurch ausgezeichnet zu sein, daß es bei ihm durch wenige und plausible Zusatzannahmen gelingt, die ganze beobachtete Frequenzverteilung mit seinem Erwartungsspektrum in Übereinstimmung zu bringen. Man hat anzunehmen: Erstens: Die tiefste Frequenz ω_{12} (Klasse B_{2g} , dp) ist der Beobachtung entgangen. Zweitens: Die tiefste beobachtete Frequenz (bzw. Doppellinie) entsteht durch Überlagerung der Linien ω_4 (A_{1g} , p) und ω_7 (B_{1g} , dp); die (ungesicherten) g -Messungen widersprechen dieser Annahme nicht. Drittens: Die im Chlor- und Bromderivat, nicht aber im Methyl- und Jodderivat, gefundenen Linien 284 (dp) und 176 sind als Kombinationstöne anzusehen, etwa:

$$Al_2Cl_6 \quad 284 \text{ (2, zb, } dp) \sim 112 \text{ (6, } p) + 164 \text{ (3, } dp) = 276 \text{ (} dp).$$

$$Al_2Br_6 \quad 176 \text{ (2, zs)} \quad \sim \quad 73 \text{ (6, } p) + 112 \text{ (3, } dp) = 185 \text{ (} dp).$$

Viertens: Gleicherweise werden die Trabanten der Hauptlinie 3 als Kombinationstöne gedeutet, wofür es verschiedene Möglichkeiten gibt.

Wenn man diese vier Annahmen als erträglich ansieht und die dann — insbesondere unter Berücksichtigung des zu geringen Frequenzganges in der Modellrechnung — erzielte gute Übereinstimmung zwischen Modell- und Molekülspektrum betrachtet, dann erscheint die Schlußfolgerung wohl berechtigt: Die schon von G.S. vorgeschlagene Äthylenstruktur von Al_2Y_6 ist durch die RAMAN-Spektren zwar nicht streng bewiesen, aber doch sehr wahrscheinlich gemacht; mindestens besteht kein ernsthafter Widerspruch zwischen Erwartung und Befund. — Vielleicht ließen sich noch weitere Beweisstücke erbringen, wenn die ultrarote Absorption bestimmt würde; wobei allerdings erstens das tiefe Frequenzgebiet erfaßt und zweitens wegen der großen Liniendichte mit hinreichender Dispersion gearbeitet werden müßte.

Die Zuordnung der Frequenzen zu den Normalschwingungen ist nun freilich merklich verschieden von der von G.S. angegebenen.

Unter Verwendung der gleichen Bezifferung (Abb. 10 und Tabelle 5 in der Arbeit von G.S.) erhalten wir:

				Zuordnung	
$Y = CH_3$	$Y = Cl$	$Y = Br$	$Y = J$	G.S.	K.W.
fehlt	fehlt	fehlt	fehlt	—	XII
148 (5)	112 (6b)	67 (5)	53 (6b)	XV	IV + VII
164 (3)		79 (9)			
188 (1)	164 (3)	112 (3)	94 (6)	VII (XII)	XV
314 (9)	217 (5)	140 (5)		IV	II
—	284 (2)	176 (2)	—	XII (VII)	Oberton
452 (8)	340 (10)	240 (10)	148 (10)	I + II	III
563 (00)	438 ($1\frac{1}{2}$)	291 ($1\frac{1}{2}$)	195 ($1\frac{1}{2}$)	XI	XI
590 (10)	506 (3)	407 ($2\frac{1}{2}$)	344 ($2\frac{1}{2}$)	III	I
682 (5)	606 ($2\frac{1}{2}$)	491 (3)	406 (3)	VI	VI

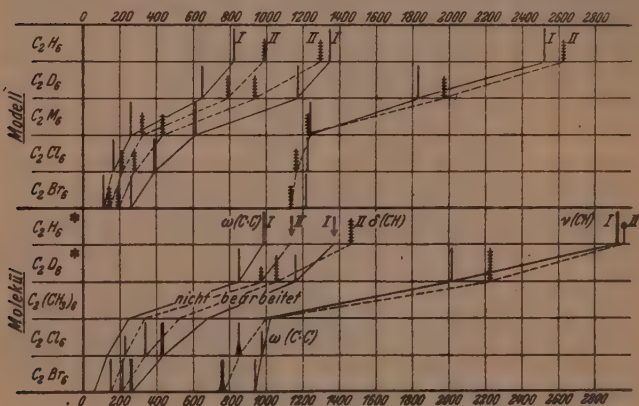


Abb. 3. Modell- und Molekülspektren für den Äthantypus.

Endlich geben wir in Abb. 3 ein weiteres Beispiel für die Verwendbarkeit des einfachen Valenzkraftmodelles zur halbquantitativen Beschreibung der Schwingungsspektren. Es bezieht sich auf den spektralen Übergang Äthan, Deuteroäthan, Hexachlor- und Hexabromäthan. Die Spektren der erstgenannten Stoffe entnehmen wir der Arbeit von STITT¹⁾, die Kenntnis der letztgenannten haben wir durch eigene Versuche (Anhang) vervollständigt.

¹⁾ F. STITT, J. chem. Physics 7 (1939) 297.

Schlußbemerkung.

Zusammenfassend möchten wir wiederholen, daß ein strenger Beweis für die äthylenartige Struktur (Symmetrie D_{2h}) der dimeren Aluminiumtriderivate bisher aus den RAMAN-Spektren nicht abgeleitet werden kann; man kann nur feststellen, daß die Eigenschaften der Spektren mit dieser Struktur recht gut verträglich sind. Ebenso wenig liegt ein strenger Beweis dafür vor, daß *Al*-Trimethyl und *Al*-Trihalogenid strukturell gleichartig zu formulieren sind, wenn gleich dies nach den Spektren zu schließen sehr wahrscheinlich ist. Die Hauptfrage aber, die allerdings schon in dem Augenblick aufgeworfen wird, in dem die Dimerisierung des *Al*-Trimethyl gesichert ist, ist nun doch wohl die nach dem Mechanismus dieser Doppel-molekülbildung. Halogen als Substituent bringt einsame Elektronen-paare mit, mit deren Hilfe man koordinative Bindungen und mit ihnen den Zusammenhalt der in sich abgesättigten Molekülhälften herstellen kann, obwohl *Al* nur drei Elektronen für kovalente Bindungen zur Verfügung stellt. Methyl als Substituent besitzt jedoch keine einsamen Elektronenpaare. Ein rein elektrostatischer Zusammenhalt beider Hälften kommt aber auch nicht in Frage, weil eine so entstandene Dimerisierung sich im RAMAN-Effekt nicht bemerkbar machen könnte. — In der nachfolgenden Abhandlung befaßt sich Herr B. EISTERT mit diesem Problem.

Experimenteller Anhang.

1. Aluminiumtrimethyl.

Präparat beigestellt von F. FEHÉR.

Aufnahmen mit großer Dispersion: Pl. A 20, m. F., $t = 24$; A 21, o. F., $t = 53$. $n = 63$.

$\Delta\nu = 148$ (5b) ($k, f, \pm e$); 164 (3) ($k, i, \pm e$); 188 (1) (e); 314 (9) ($k, f, \pm e$); 452 (8b) ($k, i, g, \pm f, \pm e$); 493 (2sb) ($k, \pm e$); 563 (00) (e); 590 (10) ($k, i, f, \pm e$); 682 (5) ($k, i, f, \pm e$); 714 (00) (e); 725 (0) (k, e); 1196 (3b) (k, i, g, f, e); 1252 (00) (k, e); 1430 (0) (k, e); 2824 (2sb) (k, e); 2878 (2b) (g, k, e); 2892 (10) (g, o, k, i, e); 2932 (3b) (g, p, o, k, i, e).

Zu bemerken ist, daß die Frequenzen 148 und 164, wenn von *Hge* nach rot verschoben erregt, mit zwei Trabanten des blauen Triplets zusammenfallen; aus diesem Grunde und ferner wegen des *Hge*-Kontinuums sind die ρ -Messungen unsicher.

Tabelle 1. Aluminiumtrimethyl.

Nr.				Mittelwerte		Einzelwerte			
						Pl. 518; $t = 48$		Pl. 519; $t = 72$	
	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	ϱ	I	ϱ	I	ϱ	I
1	148 (8b)	$3\frac{1}{2}$	$3\frac{1}{2}$	[0·66]	[134]	[0·69]	[144]	[0·65]	[129]
2	164 (3)								
3	314 (9)	5	4	0·56	83	0·51	78	0·58	86
4	452 (8b)	7	1	0·08	92	0·09	81	0·08	97
5	493 (2sb)	3	00	0·07	38	—	—	0·07	38
6	590 (10)	7	2	0·18	83	0·14	83*	0·20	83*
7	682 (5)	4	$3\frac{1}{2}$	0·74	42	(0·62)	41	0·80	43
8	725 (0)	$\frac{1}{2}$	—	—	—	—	—	—	—
9	1196 (3b)	$\frac{4}{3}$	3	0·38	39	0·29	37	0·43	40
10	1430 (0)	$1\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{2}$	0·82	9	0·62	8	0·92	10
11	2824 (2b)	3	0	0·22	48	—	—	0·22	48
12	2892 (10)	$5\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	0·19	101	—	—	0·19	101
13	2932 (3b)	$2\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	—	—	—	—	—	—

2. Trimethylamin.

Aufnahme mit großer Dispersion: Pl. A 61, m. F., $t = 54$; $n = 18$.

$\Delta\nu = 273$ (5sb) (e); 368 ($3\frac{1}{2}$) (e); 422 (4d) (e); 826 (7s) (f, e); 1040 (3b) (e); 1179 (5) (f, e); 1275 (1d) (e); 1412 (1d) (e); 1437 (4d) (e); 1466 (4d) (e); 2728 (0) (e); 2766 (4) (e); 2813 (3s) (e); 2941 (5b) (e); 2970 (2) (e).

Diese Ergebnisse sowie die der ϱ -Messung (Tabelle 2) stimmen mit den bisherigen Angaben¹⁾ gut überein.

Tabelle 2. Trimethylamin.

Nr.				Mittelwerte		Einzelwerte			
						Pl. 560, $t = 48$		Pl. 561, $t = 61$	
	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	ϱ	I	ϱ	I	ϱ	I
1	272 (2sb)	$2\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{2}$	0·88	19	dp	23	0·88	15
2	368 (5d)	5	0	~0	17	~0	20	~0	15
3	424 (4)	4	$3\frac{1}{3}$	dp	28	1·02	36	1·14	20
4	827 (7s)	10	4	0·26	52	0·27	51	0·25	53
5	1040 (3b)	$6\frac{1}{2}$	4	0·82	21	0·84	22	0·79	20
6	1179 (6)	9	3	0·24	32	0·25	33	0·23	31
7	1276 (1d)	$1\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	dp	9	1·10	12	0·94	6
8	1409 (1d)	$\frac{1}{2}$	0	$dp?$	—	—	—	—	—
9	1441 (5b)	9	$8\frac{1}{2}$	0·79	51	0·76	51*	0·82	51*
10	1466 (4d)	9	$8\frac{1}{2}$						
11	2728 (1)	1	00	p	—	—	—	—	—
12	2766 (10)	15^3	3^3	p	—	—	—	—	—
13	2815 (6s)	5	0	p	—	—	—	—	—
14	2943 (5b)	10	3	p	—	—	—	—	—
15	2970 (3)	4	3	$dp?$	—	—	—	—	—

¹⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH, Mh. Chem. 68 (1936) 349. R. ANANTHAKRISHNAN, Proc. Indian Acad. Sci. 4 (1936) 204. ²⁾ Von Hg-Linie überdeckt.

Hexabromäthan. Bisherige Beobachtungen: H. GOCKEL¹⁾, unvollständiges Ergebnis an Kristallpulver. Hier wurde ein HEYLSches Präparat einmal aus Alkohol mit Aktivkohle umkristallisiert, wonach es einen *Fp* (unter Zersetzung) bei 195° zeigte (Lit. 200° bis 210°). Aufnahmen: *F*₁ Pl. 558, *t* = 77; *F*₁ Pl. 559 (enger Vorzerlegungsspalt), *t* = 95; *F*₂ Pl. 277, *t* = 57. *n* = 19.

$\Delta\nu = 153$ (6) (*e*); 212 (7) (*e*); 258 (15) (*k, e*); 758 (10 b) (*k, g, f, e*); 938 (6) (*k, f, e*); 1115 (00) (*k, e*); 1310 (00) (*k, e*); 1418 (00) (*k, e*); 1518 (00) (*k, e*).

GOCKEL fand: 154 (1), 177 (1), 216 ($1\frac{1}{2}$), 264 (1). — Die schwachen Frequenzen oberhalb 938 gehören offenbar zu Ober- und Kombinationstönen, wie z. B. 1518 = 2 · 759.

Hexachloräthan. Wenn trotz der vorliegenden zahlreichen Aufnahmen (Lösung: BHAGAVANTAM-VENKATESWARAN²⁾, DADIEU-KOHLRAUSCH³⁾, HEIDENREICH⁴⁾, MIZUSHIMA-MORINO⁵⁾; Kristallpulver: KRISHNAMURTI⁶⁾, MIZUSHIMA-MORINO⁵⁾, ANANTHAKRISHNAN⁷⁾) neue Versuche angestellt wurden, so geschah dies in der Hoffnung, die Unsicherheit über die Lage der höchsten und tiefsten Grundschwingung zu beseitigen. Für die Kristallpulveraufnahme wurde ein Kahlbaumsches Präparat ohne weitere Vorbehandlung verwendet: *F*₁ Pl. 548, *t* = 48; *F*₁ Pl. 549 (enger Vorzerlegungsspalt, der Untergrund reicht bis $\sim 200\text{ cm}^{-1}$) *t* = 72. *F*₂ Pl. 273, *t* = 48; *n* = 13.

Unser Ergebnis:	$\Delta\nu = 226$ (2) (<i>e</i>);	336 (9) (<i>k, e</i>);	430 (10) (<i>k, i, f, e</i>);	—
ANANTHAKRISHNAN:	220 (2);	344 (3);	431 (8s);	—
MIZUSHIMA:	223 (5);	336 (5);	430 (8);	—
KRISHNAMURTI:	—	341 (s);	433 (st);	673 (ss);

Unser Ergebnis:	$\Delta\nu = 850$ (5 b) (<i>k, i, f, e</i>);	976 (2) (<i>k, e</i>).
ANANTHAKRISHNAN:	852 (5 b);	980 (2).
MIZUSHIMA	853 (5);	—
KRISHNAMURTI	855 (s);	—

Für die Lösungsaufnahme wurde C_2Cl_6 im gereinigten Cyclohexan gelöst (1 g in 4.5 cm³) und die Lösung durch ein Blaubandfilter filtriert. Aufnahme mit großer Dispersion: Pl. A 135, o. F., *t* = 48. Nach Abzug der Lösungsmittellinien verbleibt:

$\Delta\nu = 222$ (5) (*k, i, f, \pm e*); 340 (5) (*i, \pm e*); [431 (8) (*k, i, f, \pm e*)]; 857 (2) (*k, i, \pm e*); [970 (1) (*k, e*)].

Die gesicherte Feststellung einer tiefer als 222 gelegenen Frequenz gelang nicht; sie scheint, wenn sie vorhanden ist, unter 100 cm^{-1} zu liegen. $\Delta\nu = 431$

¹⁾ H. GOCKEL, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 79. ²⁾ S. BHAGAVANTAM und S. VENKATESWARAN, Proc. Roy. Soc. London (A) **127** (1930) 360; (Lösung in CCl_4). ³⁾ A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, Mh. Chem. **55** (1930) 58; (Lösung in Äther und Alkohol). ⁴⁾ F. HEIDENREICH, Z. Physik **97** (1935) 277; (Messung der Zirkularpolarisation). ⁵⁾ S. MIZUSHIMA und Y. MORINO, Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res., Tokyo **29** (1936) 188; (kristallisiertes Pulver und Lösung in C_6H_{14} , CCl_4 , $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{OH}$, $\text{H}_5\text{C}_2\cdot\text{OH}$). ⁶⁾ P. KRISHNAMURTI, Indian J. Physics **6** (1931) 309. ⁷⁾ R. ANANTHAKRISHNAN, Proc. Indian Acad. Sci. **5** (1937) 285.

und 970 fallen mit Lösungsmittellinien zusammen. Die ersten 4 der obigen Lösungsfrequenzen wurden von HEIDENREICH der Reihe nach als v (verkehrt), v , r (richtig), v zirkular polarisiert gefunden.

Mathematischer Anhang.

1. Das äthylenartige Modell, Symmetriegruppe D_{2h} .

Im Valenzkraftsystem



gelten die Bezeichnungen: für die Massen $m(\text{Al}) = M$; $m(\text{Y}) = m(\text{Y}') = m$; für die Valenzfederkräfte $f(\text{Al} \cdot \text{Y}') = f_1$; $f(\text{Al} \cdot \text{Y}) = f_2$; für die Kantenfederkräfte $f(\text{Al} \cdot \text{Al}) = f'$; $f(\text{Y}' \cdot \text{Y}') = f'_1$; für die Deformationskonstanten $d(\angle \text{Y}' \text{Al} \text{Y}') = d$; $d(\angle \text{AlY}' \text{Al}) = d_1$; $d(\angle \text{YAlY}) = d_2$; $d(\angle \text{Y}' \text{AlY}) = d_3$; $d + d_1 = D$. Die Atomentfernungen $s(\text{Al} \cdot \text{Y})$ und $s(\text{AlY}')$ werden gleich groß, alle Winkel an Al als Tetraederwinkel angesetzt. Die RAMAN-aktiven Schwingungen des Systems D_{2h} gehören den 4 Klassen A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} , B_{3g} an; ihre Frequenzen werden in der von G.S. gebrauchten Bezeichnungsweise (vgl. dort Abb. 10) unterschieden.

Klasse A_1 : $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4$ (p, ia). Aus Gründen der Raumersparung wird nur die Säkulardeterminante angegeben. In $\text{Det}[a_{ik} - \delta_{ik} n^2] = 0$ mit $i = 1, 2, 3, 4$, $k = 1, 2, 3, 4$, $\delta_{ik} = 0$ für $i \neq k$, $\delta_{ik} = 1$ für $i = k$ haben die a_{ik} die folgenden Werte:

$$\begin{aligned} 3M \cdot a_{11} &= 2f_1 + 2f_2 + 8D + 6f' + 8d_2; & 3m \cdot a_{22} &= f_2 + 4d_2 + d_3; \\ 6m \cdot a_{33} &= 8f_1 + 8D + d_3 + 12f'_1; & 6m \cdot a_{44} &= 4f_2 + 4d_2 + d_3; \\ 3M \cdot a_{12} &= 6m \cdot a_{21} = -2f_2 - 8d_2; & 3M \cdot a_{13} &= 3m \cdot a_{31} = 2\sqrt{2}(f_1 - 2D); \\ 3M \cdot a_{14} &= 6m \cdot a_{41} = 2\sqrt{2}(-f_2 + 2d_2); & 6m \cdot a_{24} &= 6m \cdot a_{42} = \sqrt{2}(2f_2 - 4d_2 - d_3); \\ 6m \cdot a_{23} &= 6m \cdot a_{32} = -\sqrt{2} \cdot d_3; & 6m \cdot a_{34} &= 6m \cdot a_{43} = d_3. \end{aligned}$$

Klasse B_{1g} : ω_8, ω_7 (dp, ia).

$$n_6^2 + n_7^2 = \frac{4}{3} \frac{f_1}{M} \left(1 + \frac{M}{2m}\right) + \frac{16}{3} \frac{d_2}{m} \left(1 + \frac{109M}{32m}\right); \quad n_6^2 \cdot n_7^2 = \frac{f_1 d_2}{m^2} \left(1 + \frac{10m}{M}\right).$$

Klasse B_{2g} : ω_{11}, ω_{12} (dp, ia).

$$n_{11}^2 + n_{12}^2 = \frac{f_2}{m} \left(1 + \frac{4m}{3M}\right) + \frac{d_3}{4m} \left(1 + \frac{4m}{3M}\right); \quad n_{11}^2 \cdot n_{12}^2 = \frac{f_2 d_3}{Mm} \left(1 + \frac{M}{4m}\right).$$

Klasse B_{3g} : ω_{15} (dp, ia)

$$n_{15}^2 = \frac{9}{2} \frac{d_3}{m}.$$

Für die numerische Auswertung wurde in weiterer Vereinfachung angenommen: $f' = f'_1 = 0$; $f_1 = f_2 = f$; $d_1 = d_2 = d_3 = d$. Gerechnet wurde mit $f = 10d = 2.5 \cdot 10^5$ Dyn/cm. Bei der Variation des Modelles wurde zwar die Massenänderung von $m(\text{Y})$ nicht aber die im Molekül gleichzeitig eintretende Änderung von $f(\text{AlY})$ berücksichtigt. Die erhaltenen Zahlenwerte sind:

	A_{1g}				B_{1g}		B_{2g}		B_{3g}
	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ω_7	ω_{11}	ω_{12}	ω_{15}
für $m = 15$	758	627	378	221	972	237	703	115	358
36	637	423	259	153	743	191	563	84	231
80	605	282	182	104	637	146	517	58	155
∞	580	0	0	0	543	0	465	0	0

• Werden die *Y*-Atome festgehalten ($m = \infty$), dann können die *Al*-Atome noch drei RAMAN-aktive Schwingungen mit den Frequenzen ω_1 , ω_6 , ω_{11} in drei zueinander senkrechten Richtungen ausführen. Läßt man die Federkräfte f und d verschwinden, dann gehen auch diese Frequenzen nach Null. — Die Frequenzwerte für $m = 127$ ($Y = J$) wurden interpoliert. Zur besseren Angleichung an die Beobachtung wurden für Abb. 2 des Textes alle Frequenzen um 20% verringert, was einer Verkleinerung der Federkraft auf $f = 10$ $d = 1.6 \cdot 10^5$ entspricht.

2. Das äthanartige Modell $Y_2X \cdot XY_2$, Symmetriegruppe D_{3d} oder D_{3h} .

Es gelten die Bezeichnungen: für die Massen $m(X) = M$, $m(Y) = m$; für die Valenzfederkräfte $f(X \cdot X) = f_1$, $f(X \cdot Y) = f_2$; für die Deformationskonstanten $d(\angle XX Y) = d_1$; $d(\angle Y X Y) = d_2$; für die Atomentfernungen $s(X \cdot X) = s_0$, $s(X Y) = s_1$; für den Winkel: $\angle X X Y = 180 - \alpha$.

Die beiden zu D_{3h} bzw. D_{3d} gehörigen Strukturen unterscheiden sich dadurch, daß im ersten Falle die *Y*-Atome der beiden Molekülhälften einander gegenüberstehen, während im zweiten Falle die Hälften um 60° gegeneinander verdreht sind („verzahntes“ Modell). Solange keine Kantenkräfte $f'(Y Y)$ zwischen den *Y*-Atomen beider Hälften angenommen werden, sind die Frequenzgleichungen für beide Fälle dieselben, nur die Auswahlregeln sind verschieden. Bezüglich der Bezeichnung, Besetzung und Auswahlregeln der Klassen beider Modelle gilt:

D_{3h}				D_{3d}			
A'_1	p, ia	ω_1	ω_2	ω_3	A_{1g}	p, ia	
A'_2	v, ia		ω_4		A_{1u}	v, ia	
A'_3	v, ia				A_{2g}	v, ia	
A'_4	v, a		ω_5	ω_6	A_{2u}	v, a	
E'	dp, a	$\omega_{7,8}$	$\omega_{9,10}$	$\omega_{11,12}$	E_g	v, a	
E''	dp, ia	$\omega_{13,14}$	$\omega_{15,16}$	$\omega_{17,18}$	E_u	dp, ia	

Die folgenden Frequenzgleichungen wurden bereits 1936/37 im hiesigen Institut von F. TRENKLER abgeleitet, bisher aber nicht veröffentlicht. Nur von den total-symmetrischen wurde seinerzeit¹⁾ Gebrauch gemacht.

Klasse A_{1g} bzw. A'_1

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = \frac{2f_1}{M} + \frac{f_2}{m} \left(1 + 3 \frac{m}{M} \cos^2 \alpha \right) + \frac{d'}{m} \left(1 + 3 \frac{m}{M} \sin^2 \alpha \right).$$

$$n_1^2 n_2^2 + n_2^2 n_3^2 + n_3^2 n_1^2 = - \frac{2f_1}{Mm} (f_2 + d') + \frac{f_2 d'}{m^2} \left(1 + 3 \frac{m}{M} \right).$$

$$n_1^2 n_2^2 n_3^2 = \frac{2f_1 f_2 d'}{M m^2}. \quad \text{Abkürzung: } d' = \frac{s_0}{s_1} d_1 + \frac{12 \cos^2 \alpha}{1 + 3 \cos^2 \alpha} d_2.$$

¹⁾ J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) 40 (1938) 36. Vgl. auch F. STITT, J. chem. Physics 7 (1939) 297 und die dort angegebene Literatur.

Klasse A_{1u} bzw. A_1'' (Antirootation)

$$n_4^2 = 0.$$

Klasse A_{2u} bzw. A_2''

$$n_5^2 + n_6^2 = \frac{f_2}{m} \left(1 + 3 \frac{m}{M} \cos^2 \alpha \right) + \frac{d'}{m} \left(1 + 3 \frac{m}{M} \sin^2 \alpha \right);$$

$$n_5^2 n_6^2 = \frac{f_2 d'}{m^2} \left(1 + 3 \frac{m}{M} \right);$$

Klasse E_g bzw. E''

$$n_{13,14}^2 + n_{15,16}^2 + n_{17,18}^2 = \frac{f_2}{m} \left(1 + \frac{3m}{2M} \sin^2 \alpha \right) + \frac{d_1}{m} \frac{s_0}{s_1} \left[1 + \frac{3m}{2M} \cos^2 \alpha + a \right] + \frac{d_2'}{m} \left(1 + \cos^2 \alpha + \frac{3m}{2M} \sin^2 \alpha \right).$$

$$n_{13,14}^2 \cdot n_{15,16}^2 + \dots = \frac{f_2 d_1}{m^2} \frac{s_0}{s_1} \left(1 + \frac{3m}{2M} + b \right) + \frac{f_2 d_2'}{m^2} \left(1 + \cos^2 \alpha + \frac{3m}{M} \sin^2 \alpha \right) + \frac{d_1 d_2'}{m^2} \frac{s_0}{s_1} \left[1 + \frac{3m}{2M} (1 + \cos^2 \alpha) + c \right].$$

$$n_{13,14}^2 \cdot n_{15,16}^2 \cdot n_{17,18}^2 = \frac{f_2 d_1 d_2'}{m^3} \frac{s_0}{s_1} \left(1 + \frac{3m}{M} + c \right).$$

$$\text{Abkürzungen: } d_2' = \frac{3}{1 + 3 \cos^2 \alpha} \cdot d_2; \quad a = \frac{3m}{2M} \left[4 \frac{s_1^2}{s_0^2} + 2 \frac{s_1}{s_0} \cos \alpha \right];$$

$$b = 6 \frac{s_1}{s_0} \frac{m}{M} \left(\frac{s_1}{s_0} + \cos \alpha \right); \quad c = 6 \frac{s_1}{s_0} \frac{m}{M} \left[\frac{s_1}{s_0} (1 + \cos^2 \alpha) + 2 \cos \alpha \right].$$

Klasse E_u bzw. E' ($\omega_{7,8}$, $\omega_{9,10}$, $\omega_{11,12}$).

Setze in den Gleichungen der Klasse E_g bzw. E'' die Größen a , b , c gleich Null.

Die numerische Auswertung wurde unter der Vereinfachung: $f_1 = f_2$, $d_1 = d_2$, $s_0 = s_1$, $180 - \alpha$ gleich Tetraederwinkel ausgeführt. Es wurden zwei Modelle berechnet.

1. Modell: $M = 12$ ($X = C$, Äthanderivate), $f = 10 d = 3 \cdot 6 \cdot 10^5$ Dyn/cm, m variabel ($m = 1, 2, 4, 12, 36, 80, \infty$). Dies entspricht denselben Verhältnissen, die bereits einer größeren Anzahl von Modellen zugrunde gelegt wurden¹⁾. Ergebnis für D_{3h} , wo nur die Klassen A_{1g} , E_g RAMAN-aktiv sind:

	A_{1g}			E_g		
	ω_1	ω_3	ω_2	$\omega_{13,14}$	$\omega_{15,16}$	$\omega_{17,18}$
$m = 1$	2521	1344	820	2625	1292	984
2	1832	1174	646	1969	935	793
4	1427	1023	476	1561	713	604
12	1252	658	281	1257	468	357
36	1223	387	162	1159	279	212
80	1216	260	110	1133	193	141
∞	1211	0	0	1112	0	0

Vgl. dazu Abb. 3 im Text.

2. Modell: $M = 27$ ($X = Al$, dimeres Al -Triderivat), $f = 10 d = 2 \cdot 5 \cdot 10^5$, m variabel ($m = 15, 36, 80, \infty$). Ergebnis für D_{3h} , wo außer A_1' sowohl E' als E'' RAMAN-aktiv sind:

¹⁾ J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **45** (1939) 69; **45** (1940) 341.

	$A_{1g} (A'_1)$			$E_g (E'')$			$E_u (E')$		
	ω_1	ω_3	ω_2	$\omega_{13,14}$	$\omega_{15,16}$	$\omega_{17,18}$	$\omega_{7,8}$	$\omega_{9,10}$	$\omega_{11,12}$
$m = 15$	725	475	208	766	333	262	576	245	135
36	689	320	135	678	228	174	481	162	90
80	679	216	91	644	158	117	440	111	61
∞	673	0	0	618	0	0	404	0	0

Zur Angleichung an die Beobachtung wurden für Abb. 2 im Text alle Frequenzen mit 0·80 multipliziert, was wieder einer Verkleinerung der Federkräfte auf $f = 10 d = 1·6 \cdot 10^5$ entspricht.

Auch beim Äthantypus D_{3d} bleiben beim Übergang zu $m = \infty$ zunächst drei RAMAN-aktive Frequenzen (davon zwei entartet) endlich. Werden gleichzeitig die Substituentenbindungen f_2, d_1, d_2 immer schwächer, während f_1 ungeändert bleibt, dann verschwindet im Grenzfall $f_2 = 10 d_1 = 10 d_2 = 0$ auch $\omega_{13,14}$ (ebenso wie $\omega_{7,8}$ in D_{3h}). Allerdings hätte man, um dies rechnerisch zu erhalten, nicht $f_1 = f_2$ setzen dürfen. Es bleibt dann nur ω_1 mit dem Wert $n_1^2 = 2 f_1 / M$ (das ist $\omega_1 = 562$ für das 2. Modell) endlich, entsprechend der Valenzschwingung des zweiatomigen Radikals $Al \cdot Al$.

Wir haben der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung unserer Arbeiten zu danken.

234. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Techn. Hochschule Graz.
Februar 1942.

Über die Konstitution und Formulierung der dimeren Verbindungen der Elemente der 3. Gruppe des periodischen Systems.

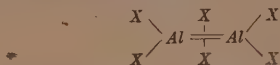
Von

Bernd Eistert.

(Mit 2 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 8. 4. 42.)

Im Hinblick auf den Befund von K. W. F. KOHLRAUSCH und J. WAGNER, daß das Methyl- und die Halogenderivate des Aluminiums auf Grund ihrer RAMAN-Spektren gleiche Struktur zu haben scheinen, wird eine Möglichkeit erörtert, den Mechanismus der Dimerisierung einfacher Verbindungen der Elemente der 3. Gruppe des Periodischen Systems einheitlich zu verstehen. Im Anschluß an Vorstellungen von E. WIBERG über die Konstitution der Borwasserstoffe wird angenommen, daß in den dimeren Wasserstoff-, Halogen- bzw. Alkylderivaten die beiden Zentralatome (B, Al usw.) „äthylenartig“ durch zwei gemeinsame Elektronenpaare aneinander gebunden sind und daß jedes dieser beiden Elektronenpaare zugleich auch noch je ein H- oder Halogenatom bzw. C-Atom einer Alkylgruppe mit umschließt. Zur Veranschaulichung werden Formeln wie



vorgeschlagen, wobei das Zeichen --- den eigenartigen Bindungsmechanismus symbolisieren soll, bei welchem jeweils drei Atomkerne Anteil an einem Elektronenpaar haben.

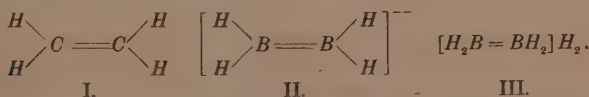
Es wird unter anderem erörtert, warum die Borhalogenide und -alkyle im Gegensatz zu den entsprechenden Aluminiumverbindungen nicht dimer sind. Ferner wird auf die Zwischenstellung des Aluminiumchlorids mit seinem eigenartigen Bindungsmechanismus zwischen dem monomeren SiCl_4 und dem aus Ionen aufgebauten $\text{Mg}^{2+} \cdot \text{Cl}_2^{2-}$ hingewiesen; in der Reihe $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2 - \text{Al}_2(\text{CH}_3)_6 - \text{Si}(\text{CH}_3)_4$ herrscht eine ähnliche Abstufung der Eigenschaften.

Durch die voranstehende Arbeit von K. W. F. KOHLRAUSCH und J. WAGNER¹⁾, deren Manuskript mir die Verfasser freundlicherweise zur Kenntnis gaben, wird die vielerörterte Frage nach dem Mechanismus der Dimerisierung einfacher Verbindungen der Elemente der dritten Gruppe des periodischen Systems, wie der Aluminiumhalogenide und der Aluminiumalkyle und schließlich auch des Borwasserstoffs erneut aufgeworfen. Im folgenden sei ein Vorschlag zur

¹⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH und J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) 52 (1942) 185.

Lösung dieses Problems zur Diskussion gestellt, der es von einem für alle Fälle gemeinsamen Standpunkt aus betrachtet.

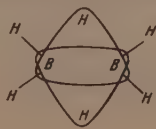
Der Vorschlag knüpft an die Überlegungen an, die E. WIBERG¹⁾ über die Konstitution der Borwasserstoffe veröffentlicht hat. WIBERG geht bekanntlich davon aus, daß die Borwasserstoffe, z. B. B_2H_6 , sich mit den ihnen formal entsprechenden Kohlenwasserstoffen, z. B. C_2H_6 , nur dann vergleichen lassen, wenn man berücksichtigt, daß das Kohlenstoffatom vier, das Boratom dagegen nur drei Außenelektronen besitzt. Demnach entspricht der (neutralen) Äthanmolekel C_2H_6 das (zweifach negativ geladene) Anion $[B_2H_6]^{2-}$, das z. B. im Diborankalium vorliegt²⁾; die neutrale Molekel B_2H_6 dagegen läßt sich in gewisser Hinsicht zum Äthylen in Beziehung setzen. Und zwar würde der neutralen Äthylenmolekel I das hypothetische, zweifach negativ geladene Anion II entsprechen; das neutrale Diboran B_2H_6 ist dann als die zu dem Anion II gehörende „Säure“ III anzusprechen:



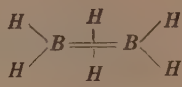
Da die beiden Protonen der Säure III aber nicht als elektronenlose Kerne für sich existieren können, muß man annehmen, daß sie in die Elektronenhülle des Anions II einbezogen werden. WIBERG veranschaulicht dies durch die schematische Formel IV, in welcher jedem der beteiligten acht Atome eine Edelgasschale zukommt.



IV.



V.

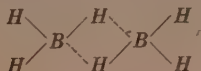


VI.

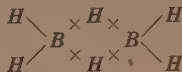
Es erscheint nun sinnvoller, die Formel IV durch V zu ersetzen, in welcher die „einbezogenen“ H-Kerne zwischen den beiden Bor-

¹⁾ E. WIBERG, Ber. dtsh. chem. Ges. **69** (1936) 2816. Dort ausführliche Übersicht über das Problem und Zusammenstellung aller experimentellen und theoretischen Beiträge von E. WIBERG und anderen Autoren. ²⁾ Siehe die Bestätigung durch magnetische Messungen: L. und W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. **225** (1935) 258.

atomen angeordnet sind¹⁾. Für diese Formel gelten die WIBERGSchen Überlegungen natürlich genau so wie für IV. Als vereinfachtes Symbol sei Formel VI vorgeschlagen. Das Zeichen --- bedeutet dabei, daß ein Elektronenpaar gleichzeitig die beiden Boratome miteinander und mit dem *H*-Atom verbindet²⁾. Man sieht, daß Formel VI mehr besagt als die ihr in der räumlichen Lagerung der Atome entsprechende „Koordinationsformel“ VII von W. DILTHEY³⁾ oder die Elektronenformel VIII von CORE⁴⁾. Formel VI veranschaulicht, daß der Zusammenhalt der beiden Molekülhälften durch zwei gemeinsame Elektronenpaare, also „äthylenartig“, erfolgt, daß aber diese beiden Elektronenpaare zugleich je ein Proton binden.



VII.

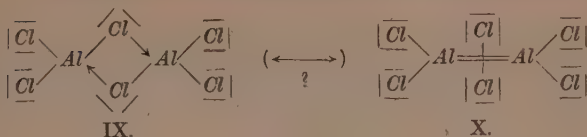


VIII.

Die der Formel VI zugrundeliegende Vorstellung läßt sich nun auch auf andere dimere Verbindungen von Elementen der dritten Gruppe des periodischen Systems übertragen. So ergeben sich für die dimeren Aluminiumhalogenide Formeln wie z. B. X. Man sieht, daß die Formel X die Eigenschaften des Al_2Cl_6 ebenso gut verstehen läßt wie die bisher übliche, von SIDGWICK⁵⁾ stammende Elektronenformel IX, bei der die „einsamen“ Elektronenpaare der beiden mittleren *Cl*-Atome den Zusammenhalt der beiden Molekülhälften vermitteln. Es ist überdies möglich, daß die beiden (elektromeren) Formeln IX und X Grenzformeln einer Mesomerie sind, und daß bei den gleichfalls dimeren Halogeniden anderer dreiwertiger Metalle (*Fe*, *Mo*, *Au* und andere⁶⁾) jeweils entweder die eine oder die andere Grenzformel überwiegt.

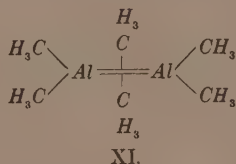
¹⁾ Eine derartige Anordnung hat auch M. v. STACKELBERG erörtert, vgl. Z. Elektrochem. **34** (1928) 443. ²⁾ Durch Bilder wie IV und V soll keiner Rückkehr zur Hypothese der „umlaufenden Elektronen“ Vorschub geleistet werden; Aufgabe der physikalischen Forschung wird es sein, das Problem der Zugehörigkeit von je zwei Elektronen zu drei Atomkernen quantentheoretisch verstehen zu lassen.

³⁾ W. DILTHEY, Z. angew. Chem. **34** (1921) 596. ⁴⁾ A. F. CORE, J. Soc. chem. Ind. Japan **46** (1927) 642. ⁵⁾ N. V. SIDGWICK, The electronic Theory of Valency, Oxford 1927. ⁶⁾ Vgl. die Übersicht bei EMELEUS-ANDERSON: Ergebnisse und Probleme der modernen Anorganischen Chemie, übersetzt von K. KARBE, Berlin 1940, S. 119ff.



In den Formeln IX und X bedeutet, wie üblich, jeder Strich ein Elektronenpaar: bindende Elektronenpaare sind als Bindestriche, einsame als Querstriche geschrieben, ein Pfeilstrich bedeutet eine „koordinative Bindung“, d. h. ein Elektronenpaar, das von dem gleichen Atom ausgeht wie der Pfeilstrich; das Zeichen \longleftrightarrow hat die oben definierte Bedeutung.

Das gleiche Formulierungsprinzip wie in Formel VI und X läßt sich nun ohne weiteres auch auf die dimeren Aluminium- (und Gallium-¹⁾)alkyle übertragen. Man kommt so zur Formel XI für Aluminiummethyl oder Hexamethyldialuan:



Diese Formulierung macht die weitgehende Analogie der Schwingungsspektren²⁾ des Hexamethyldialuans XI und der Aluminiumhalogenide verständlich. Die großen chemischen Unterschiede zwischen den Aluminiumhalogeniden und XI sind vielleicht zum Teil darauf zurückzuführen, daß bei den Halogeniden eine Stabilisierung durch die oben erwähnte Mesomerie IX \longleftrightarrow X möglich ist, die bei XI natürlich entfällt, da die Methylgruppe keine einsamen Elektronenpaare besitzt.

Gegen die Formel XI könnte man vielleicht einwenden, daß hier die C-Atome der beiden „mittleren“ CH₃-Gruppen die Koordinationszahl 5 betätigten, was bisher ohne Parallele sei. Das ist jedoch nur ein formaler Einwand. Die Elemente der ersten Periode pflegen ja vor allem deshalb die Koordinationszahl 4 nicht zu überschreiten,

¹⁾ E. WIBERG, Die Chemie (Angew. Chem., Neue Folge) 55 (1942) 38.

²⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH und J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) 52 (1942) 185.

weil sie das Elektronenoktett nicht überschreiten können. In Formel XI besitzt aber jedes der beteiligten Atome eine Edelgasschale. Man wird also annehmen dürfen, daß die Gruppe $Al=Al$ nur eine Tetraederecke des Methyl-C-Atoms in Anspruch nimmt.

In diesem Zusammenhang bleibt noch zu erörtern, daß weder die Borhalogenide noch die Bortrialkylderivate dimer sind. WIBERG sah seinerzeit in der Tatsache, daß man vom Diboran B_2H_6 nur ein Tetramethylderivat $(CH_3)_2HBBH(CH_3)_2$ herstellen kann, während man an Stelle des hypothetischen Hexamethyldiborans stets monomeres $B(CH_3)_3$ erhält, geradezu einen Beweis für seine Formeln III bzw. IV, die die Sonderstellung zweier H-Atome zum Ausdruck bringen. Man muß sich indessen daran erinnern, daß das Boratom sehr klein ist; eine „äthylenartige“ Verknüpfung zweier Boratome erscheint daher wohl möglich, wenn sie durch zwei H-Kerne vermittelt wird, während voluminösere Zwischenglieder wie die Halogenatome oder Alkylgruppen eine Sprengung der Molekülhälften bewirken bzw. ihre Verknüpfung nicht zulassen. Beim Aluminium und beim Gallium, die mehr als doppelt so voluminös sind wie das Bor, sind die Verhältnisse dagegen erheblich günstiger für eine Dimerisierung. Aluminiumwasserstoff wurde bisher nicht rein erhalten, doch besteht kein Zweifel daran, daß er auch dimer sein muß¹⁾; Galliumwasserstoff wurde kürzlich hergestellt und seine Formel Ga_2H_6 erwiesen²⁾. Beim Al und Ga sind bei gewöhnlicher Temperatur dimere Halogen- und Alkylderivate beständig; sie zerfallen bei höherer Temperatur. Es wäre wichtig, festzustellen, ob etwa die Borhalogenide und -alkyle bei tieferen Temperaturen Anzeichen von Dimerisierung zeigen.

Die oben vorgeschlagenen Formeln für die dimeren Verbindungen der Elemente der dritten Gruppe des periodischen Systems veranschaulichen, daß hier ein ganz eigenartiger Bindungsmechanismus vorliegt, der sich mit dem üblichen „Valenz“-schema nicht wiedergeben läßt.

Unter den Elementen der dritten Gruppe nimmt insbesondere das Aluminium eine interessante Zwischenstellung zwischen seinem linken und rechten Nachbar, dem Magnesium und dem Silicium, ein. Während das Magnesiumchlorid z. B. ein ausgesprochenes

¹⁾ E. WIBERG und O. STECHER, Angew. Chem. 52 (1939) 372. ²⁾ E. WIBERG, Die Chemie (Angew. Chem., Neue Folge) 55 (1942) 38.

Ionengitter $Mg^{2+}Cl_2^{-}$ bildet, und das Siliciumchlorid aus monomeren, flüchtigen Molekeln $SiCl_4$ besteht, in denen die Cl -Atome durch normale Kovalenzen (= Elektronenpaare) an das Si -Atom gebunden sind, besteht das Aluminiumchlorid aus dimeren, weniger flüchtigen Molekeln Al_2Cl_6 , in denen die Cl -Atome durch stark polarisierte Elektronenpaare mit den Al -Atomen zusammenhängen, und in denen gleichzeitig die beiden Al -Atome in eigenartiger Weise miteinander und mit zwei Cl -Atomen durch gemeinsame Elektronen verbunden sind.

Aluminiumchlorid leitet bekanntlich im festen, kristallisierten Zustand den elektrischen Strom: es besitzt wenig unterhalb des Schmelzpunktes die Äquivalentleitfähigkeit $1.5 \cdot 10^{-6}$. Geschmolzenes Aluminiumchlorid dagegen ist praktisch nicht leitend. Daraus und aus der Verdoppelung des Molvolumens beim Schmelzen¹⁾ kann man folgern, daß im festen Aluminiumchlorid ein, wenn auch nicht ideales, Ionengitter vorliegt und daß die Bildung der Doppelmoleküle Al_2Cl_6 erst beim Schmelzen erfolgt. Daß das Gitter im festen Zustand kein ideales Ionengitter sein kann, sondern daß schon eine gewisse Hineigung auf den in der Schmelze verwirklichten Zustand vorliegt, folgt aus der verhältnismäßig geringen Leitfähigkeit, aus der Sublimierbarkeit und vor allem daraus, daß die RAMAN-Spektren des festen $AlCl_3$ zwar von dem des flüssigen verschieden, aber doch nicht so grundverschieden sind, wie es beim Übergang Ionengitter \rightarrow undissoziierte Molekel der Fall sein müßte²⁾. — Das Magnesiumchlorid dagegen ist im festen wie im flüssigen Zustand ein guter Leiter, während das Siliciumchlorid in jedem Falle ein Isolator ist.

Ähnlich wie sich Aluminiumchlorid in seinen Eigenschaften zwischen $MgCl_2$ und $SiCl_4$ einreicht, nimmt der dimere Borwasserstoff B_2H_6 eine Zwischenstellung zwischen dem monomeren CH_4 und den salzartigen Hydriden der Erdalkali- und Alkalimetalle ein. Entsprechend reiht sich das dimere Trimethylaluminium (= Hexamethyldialuan) zwischen die monomere Molekel $Si(CH_3)_4$ und das „beinahe salzartige“³⁾ $Mg(CH_3)_2$ ein.

¹⁾ W. BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. 121 (1922) 257. W. BILTZ und A. VOIGT, Z. anorg. allg. Chem. 126 (1923) 39. W. BILTZ und W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. 152 (1926) 267. ²⁾ H. GERDING und F. SMIT, Z. physik. Chem. (B) 50 (1941) 171. ³⁾ Vgl. KBAUSSE-V. GROSSE, Die Chemie der metallorganischen Verbindungen. Berlin 1937. S. 192.

Die treibende Kraft zur Dimerisierung der Verbindungen der Elemente der 3. Gruppe ist darin zu sehen, daß die Atome nur auf diesem Wege in den Besitz einer edelgasartigen Elektronenkonfiguration kommen. Die Elemente der 4. Gruppe erreichen diese Konfiguration auf „normale“ Weise durch Bindung ihrer Liganden mittels gemeinsamer Elektronenpaare, und in den salzartigen Verbindungen der Elemente der 2. Gruppe besitzen die Kationen die Elektronenkonfiguration des nächstniedrigeren Edelgases; bei den Elementen der 3. Gruppe wird ein dritter, eigenartiger Weg zur Erreichung einer stabilen Elektronenkonfiguration eingeschlagen

Von Interesse wird in diesem Zusammenhange sein, ob Hydride und Alkaliderivate des Berylliums existenzfähig sind und welche Eigenschaften sie besitzen.

Nachtrag vom 11. Juli 1942: Gelegentlich eines Besuches bei Herrn Professor Dr. C. A. KNORR in Innsbruck am 8./9. Juli erfuhr ich, daß er im Anschluß an seine bekannte grundlegende valenztheoretische Arbeit „Eigenschaften chemischer Verbindungen und die Anordnung der Elektronenbahnen in ihren Molekülen“¹⁾ in einem an Herrn Professor Dr. Stock in Karlsruhe gerichteten Briefe vom 13. Juli 1923 nicht nur die „äthylenartige“ Struktur der Borhydride erstmalig erörtert und begründet hat; er hat darüber hinaus in jenem Briefe auch schon die Möglichkeit in Betracht gezogen und für sicher gehalten, daß Elektronen zu mehr als zwei Atomkernen in naher Beziehung stehen könnten, und daß gerade die Verbindungen der Elemente der 3. Gruppe Beispiele hierfür böten. Ich nehme gern die Gelegenheit wahr, hierauf im Zusammenhang mit meinen Überlegungen hinzuweisen.

¹⁾ C. A. KNORR, Z. anorg. allg. Chem. **129** (1923) 109.

Die Lichtabsorption einiger Schwefelverbindungen im ultravioletten Licht.

Von

Bertil Sjöberg.

(Mit 7 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 10. 5. 42.)

Mit Hilfe eines kleinen HILGER-Quarzspektrographen E 484, der Messungen der Lichtabsorption bis 1850 Å hinab erlaubte, wurde die selektive Absorption von Thioglycerinen und einigen verwandten Schwefelverbindungen bestimmt. Charakteristische Banden im Ultraviolett wurden gefunden und konnten sogar zur Konstitutionsbestimmung verwendet werden.

Die Bestimmung der selektiven Absorption von Schwefelverbindungen in Lösung scheint zuerst von LEY und ARENDS¹⁾ ausgeführt worden zu sein. Mit Hilfe eines Vakuumfluoritspektrographen sowie eines Quarzspektrographen für Messungen oberhalb 2200 Å, bestimmten sie die Absorptionskurven für Schwefelwasserstoff, Natriumsulfid, Natriumhydrosulfid, Äthylmercaptan, Diäthylsulfid und Diäthyldisulfid. Außerdem führten sie Messungen für Triäthylsulfoniumchlorid sowie Kalium- und Natriumsulfat durch. Für Schwefelwasserstoff fanden LEY und ARENDS ein Maximum bei 1890 Å ($\log \epsilon = 3.2$) und für Äthylmercaptan ein ähnliches Maximum bei 1935 Å ($\log \epsilon = 3.13$). Bei Äthylmercaptan zeigte die Kurve außerdem eine Andeutung zu einem Bande bei etwa 2250 Å ($\log \epsilon = 2.2$). LEY und ARENDS meinen, daß das kurzwellige Band von der in wässriger Lösung nicht dissoziierten SH-Gruppe verursacht wird und halten es für möglich, wenn auch zweifelhaft, daß das schwache Band bei 2250 Å von der R-S-Bindung herrührt. Für die Lösung von Natriumsulfid in Wasser fanden sie ein Band bei 2270 Å ($\log \epsilon_{\max} = 3.65$). Dieses muß dem Hydrosulfidion SH^- zugeschrieben werden, weil das Sulfid in Wasserlösung als vollständig hydrolysiert in Hydrosulfid, $NaSH$ und Natronlauge betrachtet werden muß. Die Dissoziation



ist somit analog mit der von den Verfassern früher²⁾ untersuchten Dissoziation



¹⁾ H. LEY und B. ARENDS, Z. physik. Chem. (B) 15 (1932) 311.
und B. ARENDS, Z. physik. Chem. (B) 6 (1929) 240.

²⁾ H. LEY

mit einer erheblichen Rotverschiebung der Absorption verbunden. Die Absorption der SH^- -Ionen ist ferner im Verhältnis zu den OH^- -Ionen ($\lambda_{\max} = 1860 \text{ \AA}$, $\log \epsilon_{\max} = 3.60$) gegen längere Wellenlänge verschoben. Für Diäthylsulfid fanden LEY und ARENDS ein flaches Maximum bei etwa 2000 \AA ($\log \epsilon = \text{ung. } 3.3$) und für Diäthyldisulfid ein breites Band bei 2490 \AA ($\log \epsilon = 2.63$) sowie ein Band unter 2850 \AA mit $\log \epsilon = 3.8$ bis 3.95 .

Messungen der Absorption von β, β' -Dichlor-Diäthylsulfid sind von MOHLER¹⁾ vorgenommen worden ($\log \epsilon = 3.6$ bei 2020 \AA). Außerdem hat MOHLER die Lichtabsorption einiger anderer Schwefelverbindungen bestimmt.

Sowohl LEYS und ARENDS' wie MOHLERS Messungen wurden mit einem Fluoritspektrographen mit sehr kleiner Dispersion ausgeführt. Ferner haben sie diese nach HENRIS, prinzipiell nicht richtigen, Methode mit verschiedenen Belichtungszeiten bei der Photographierung der Spektren des Lösungsmittels und der Lösung (siehe unten) ausgeführt. Die Meßergebnisse sind daher wenig genau und geben nur einen ungefähren Wert der Extinktionskoeffizienten.

Durch Anwendung eines kleinen Quarzspektrographen mit einer im Verhältnis zu den Fluoritspektrographen wesentlich größeren Dispersion (8 \AA/mm bei 1850 \AA gegen 20 \AA/mm für den Fluoritspektrographen) und einer Versuchsmethodik, deren Prinzip von HALBAN²⁾ angegeben wurde, konnte ich die Lichtabsorption von Schwefelverbindungen im Ultraviolett (bis 1850 \AA hinab) mit ziemlich zufriedenstellender Genauigkeit messen.

Folgende Gruppen von Schwefelverbindungen wurden untersucht: Mercaptane, Sulfide, acetylierte Mercaptane und Acetonverbindungen der Mercaptane. Die Reindarstellung der untersuchten Verbindungen ist schon früher von mir beschrieben worden³⁾.

Apparatur.

Als Lichtquelle wurde eine Wasserstofflampe nach der neuesten Konstruktion von ALMÄSY und KORTÜM⁴⁾ mit abgeschlossener Wasserstofffüllung von niedrigem Druck angewandt. Noch nach 250 Stunden Gesamtbrennzeit brannte die Lampe ruhig, ohne Zeichen eines

¹⁾ H. MOHLER, *Helv. chim. Acta* **20** (1937) 282, 287 und 1188. ²⁾ H. v. HALBAN, G. KORTÜM und B. SZIGETI, *Z. Elektrochem.* **42** (1936) 628. ³⁾ B. SJÖBERG, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **74** (1941) 64; **75** (1942) 13 und *Diss.*, Lund 1941. ⁴⁾ F. ALMÄSY und G. KORTÜM, *Z. Elektrochem.* **42** (1936) 607.

Flackerns. Der Lampenstrom wurde von einem primär zwischen 127 und 165 V und sekundär zwischen 1500 und 4000 V regulierbaren Transformator erhalten. Im Primärkreis war die Stromstärke bei 129 V Netzspannung (erhalten mit Hilfe eines Autotransformators) 9 A. Der Spannungsabfall über den Primärkreis des Transformators war 31 V, während der Rest des Spannungsabfalles, 98 V, von 6 parallelgeschalteten Osram-Eisenwiderständen von je 60 Ohm verursacht wurde. Im Sekundärkreis war die Stromstärke 0·285 A und die Spannung 750 V. Dank der Eigenschaft des Eisenwasserstoffwiderstandes, auch bei ziemlich großen Spannungsschwankungen einen fast konstanten Strom durchzulassen, konnte die Stromstärke des Sekundärkreises konstant gehalten werden, mit einer größten Variation von einigen Promillen der totalen Stromstärke.

Die punktförmige Lichtquelle wurde mittels einer Quarzlinse etwas vergrößert auf den Spalt in Form eines Lichtfleckes mit 4 mm Durchmesser abgebildet. Die konkav-konvexe Linse hatte eine Brennweite von 72 mm (bei $\lambda = 5890 \text{ \AA}$) und einen Durchmesser von 15 mm. Die konvexe Seite der Linse war gegen den Spektrographen gewendet und nahe dieser Seite in einem Abstand von einigen Zehnteln Millimeter (d. h. in einem Hauptplan der Linse) konnte ein zentraler Sektor angebracht werden. Dieser bestand aus einem Synchronmotor (500 Umdr./min) mit Hohlachse, in die Sektoren mit verschiedenen Ausschnittswinkeln eingesetzt werden konnten¹⁾. 16 Sektoren²⁾, einer Extinktion von 0·06 bis 1·60 entsprechend, wurden bei den Messungen verwendet.

Der angewandte Spektrograph war ein kleiner HILGER-Spektrograph E 484 für Planplatten $10\cdot8 \times 8\cdot2$ cm. Vor dem Spalt war ein sogenannter HARTMAN-Spaltblender mit zwei nebeneinanderliegenden Fenstern von je 1·3 mm Höhe angebracht. Mit Hilfe dieser Fenster war es möglich, die beiden der Lösung und dem Lösungsmittel entsprechenden Spektren unmittelbar nebeneinander zu photographieren und dadurch ein „Zwillingsspektrum“ zu erhalten.

Der Abstand von der Vorderkante der Wasserstofflampe bis zur Linse betrug 5·5 cm (der Abstand von der punktförmigen Lichtquelle etwa 9 cm) und von der Linse bis zum Spektrographen 20 cm.

¹⁾ Der Synchronmotor wurde von der Instrumentenwerkstätte der Universität Lund hergestellt. ²⁾ Die Sektoren wurden von dem Universitätsmechaniker H. GERBER, Zürich, geliefert.

Zu Beginn wurde der Spektrograph für sichtbares Licht genau eingestellt. Der Abstand wurde so abgepaßt, daß die punktförmige Lichtquelle scharf auf dem Spalte abgebildet wurde und so, daß, wenn der Sektor langsam herumgedreht wurde, keine merkbare Intensitätsveränderung des Lichtfleckes stattfand. Der Abstand von der Linse zum Spalt wurde gemessen und sodann mittels der Linsenformel berechnet, wo das Bild für Licht mit einer Wellenlänge von 2200 \AA liegen sollte.

Als Absorptionsgefäße wurden feste Quarzküvetten mit Schichtdicken von 2.5 bis 0.001 cm angewendet.

Meßmethodik.

Auf Grund der kleinen Schichtdicken war es notwendig, hohe Konzentrationen der untersuchten Substanzen anzuwenden. Die Lösungen hatten somit eine Konzentration von 0.05 bis 0.1 Mol/Liter . Die Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes in diesem Konzentrationsgebiet ist möglicherweise fraglich, aber Messungen, bei verschiedenen Konzentrationen von dieser Größenordnung ausgeführt, zeigten sich innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmend. Eventuelle Abweichungen vom BEERSchen Gesetz werden durch Assoziation der gelösten Moleküle verursacht¹⁾, aber Messungen des Dipolmomentes der untersuchten Substanzen²⁾ zeigten, daß bei den in Frage kommenden Konzentrationen eine Assoziation kaum nachweisbar war.

Für die Messungen bis hinunter zu einer Wellenlänge von 2150 \AA wurden Agfa-Kontrastplatten und für Messungen innerhalb des Wellenlängengebietes von 2150 bis 1850 \AA Agfa-Ultraviolettplatten verwandt. Die Expositionszeit war von dem Wellenlängengebiet, den Sektoren, der Spaltbreite, der Schichtdicke der Küvetten, dem Lösungsmittel und der Plattensorte abhängig.

Nachfolgende Tabelle gibt ein ungefähres Bild der Expositionszeiten unter den Bedingungen, die bei den Messungen vorlagen. Bei Anwendung von Sektoren mit anderen Extinktionen mußten dieselben je nach der Lichtmenge, welche von den Sektoren durchgelassen wurde, verlängert oder verkürzt werden. Bei den wenigen Untersuchungen, die mit Wasser als Lösungsmittel vorgenommen wurden, konnten die Zeiten bis auf die Hälfte verkürzt werden.

¹⁾ G. SCHEIBE, Ber. dtsch. chem. Ges. 58 (1925) 588.
Diss., Lund 1941.

²⁾ B. SJÖBERG,

Tabelle 1. Expositionszeiten bei Anwendung eines Sektors mit $E = 0.61$.
Lösungsmittel: Alkohol.

Wellen- längengebiet	Schichtdicke	Plattensorte	Spaltbreite	Expositions- zeit
—2250	2.5 —0.1 cm	Agfa-Kontrast	0.01	45 Sek.
2250—2150	0.1 —0.01 "	" "	0.02	45 "
2150—2050	0.1 —0.01 "	" Ultraviolett	0.02	45 "
2050—2000	0.01 "	" "	0.04	1.5 Min.
2000—1950	0.01 —0.005 "	" "	0.06	2 "
1950—1900	0.005 "	" "	0.10	3 "
1900—1850	0.005—0.001 "	" "	0.10	5 "

Die Bestimmungen der bestimmten Wellenlängen entsprechenden Punkte, bei welchen gleiche Schwärzung vorlag, wurde mit einem Hilger-Mikrophotometer (Non-Recording Photoelectric Microphotometer H 451/406) ausgeführt, das mit Hilfe der Spektren von Aluminium, Kupfer und Eisen kalibriert wurde.

Meßresultate.

1. Mercaptane.

Folgende Mercaptane wurden untersucht: α -Monothioglycerin (I), γ -Chlor- β -oxypropylmercaptan (Thiochlorhydrin) (II), α, β -Dithioglycerin (III) und α, γ -Dithioglycerin (IV).

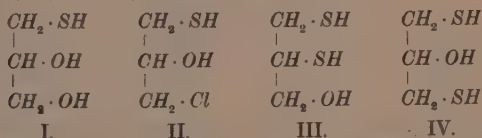


Abb. 1 zeigt die Extinktionskurven für α -Monothioglycerin¹⁾ in wässriger Lösung und in Lösung von 0.1 norm. Überchlorsäure (um die Dissoziation zurückzudrängen). Die beiden Kurvenäste fallen ganz zusammen. Bei 1975 Å findet sich ein Absorptionsband mit $\log \epsilon_{\max} = 3.23$. In dem auf der langwelligen Seite befindlichen steil abfallenden Kurventeile ist ein Band bei etwa 2300 Å angedeutet. Dieses wird deutlicher erhalten, wenn das α -Monothioglycerin in Alkohol gelöst wird (siehe Abb. 1). Das kurzwellige Band ist jedoch unverändert ($\log \epsilon_{\max} = 3.24$ bei 1960 Å). Die Extinktionskurven für das α -Monothioglycerin zeigen gute Übereinstimmung mit den Messungen des Äthylmercaptans von LEY und ARENDS.

¹⁾ Nur bei diesen beiden Kurven sind die verschiedenen Meßpunkte eingetragen. Wie ersichtlich, fallen Meßpunkte und Kurven ganz zusammen.

Auch Thiochlorhydrin (Abb. 2) gibt eine nahe übereinstimmende Absorptionskurve ($\log \epsilon_{\max} = 3,25$ bei 1940 \AA). Diese kann daher als charakteristisch für Mercaptane angesehen werden und wird durch die chromophore *SH*-Gruppe verursacht. Die Absorption der Hydroxylgruppen und der Chloratome ist in diesem Wellenlängengebiet sehr klein und macht sich gegenüber dem Schwefel nicht geltend. Als Vergleich wird in Abb. 2 die

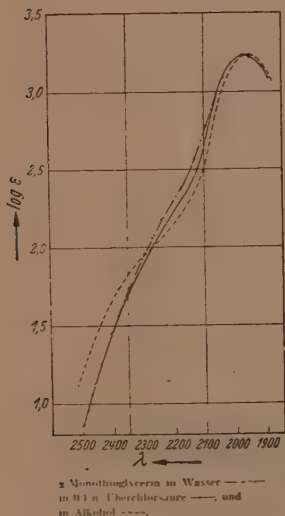


Abb. 1.

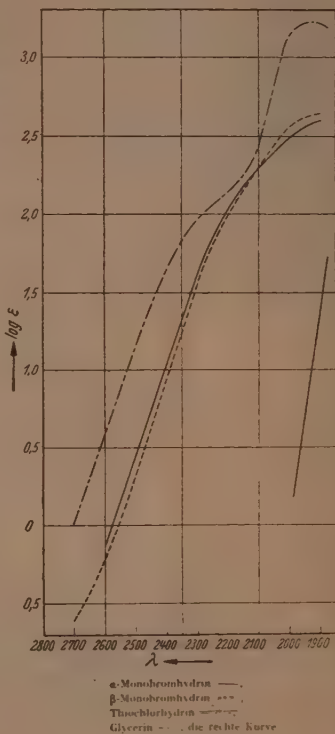


Abb. 2.

Messung der Absorption von Glycerin in wässriger Lösung gezeigt. Eine Messung des Glycerinchlorhydrins habe ich nicht durchgeführt. Dagegen habe ich die Lichtabsorption der beiden isomeren Glycerinmonobromhydrine¹⁾ untersucht. Für beide wurden ungefähr dieselben

¹⁾ B. SJÖBERG, Svensk kem. Tidskr. 53 (1941) 390.

Absorptionskurven erhalten (Abb. 2), die auf ein Maximum bei etwa 1800 Å hinweisen ($\log \epsilon_{\max}$ ungefähr = 2.7). Die Lage der chromophoren Gruppe im Glycerinmolekül ist offenbar von keiner Bedeutung.

Wenn zwei gleiche chromophore Gruppen ($\epsilon > 10\,000$) ohne Konjugation sich in einem Molekül befinden, so wird die Höhe der Absorptionsbänder addiert, ohne daß die Lage im Spektrum nennenswert geändert wird²⁾. Für Dithioglycerin kann man daher bei ungefähr 1950 Å ein Band erwarten, mit einem Extinktionskoeffizient, doppelt so groß wie für Monothioglycerin, d. h. $\log \epsilon = 3.54$.

Abb. 3 zeigt die gemessenen Extinktionskurven für α , β - und α , γ -Dithioglycerin. $\log \epsilon_{\max}$ ist in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert 3.60 bzw. 3.57. Die Form der Kurven stimmt ganz mit den Kurven für Monothioglycerin und Thiochlorhydrin überein. Dies stützt die Annahme, daß das Band bei 1950 Å der SH-Gruppe zugeordnet werden muß.

Bei Salzbildung wird das Absorptionsmaximum kräftig auf die Seite der längeren Wellenlängen verschoben. Abb. 4 zeigt die Absorption des Natriumsalzes von α -Monothioglycerin in Wasserlösung und Alkohollösung (aus Alkohol, Monothioglycerin und berechneter Menge Natrium hergestellt). Im ersten Falle ist $\log \epsilon_{\max} = 3.69$ bei 2340 Å und im letzteren Falle $\log \epsilon_{\max} = 3.67$ bei 2180 Å.

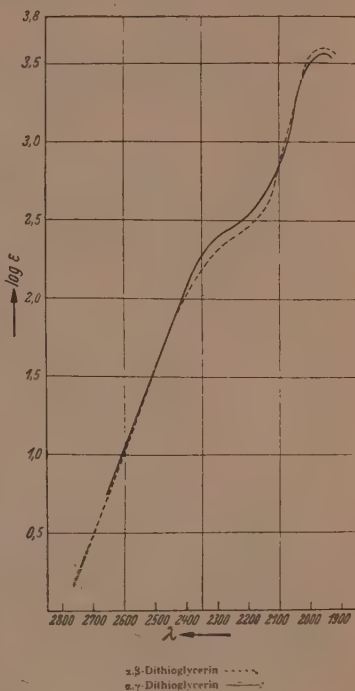
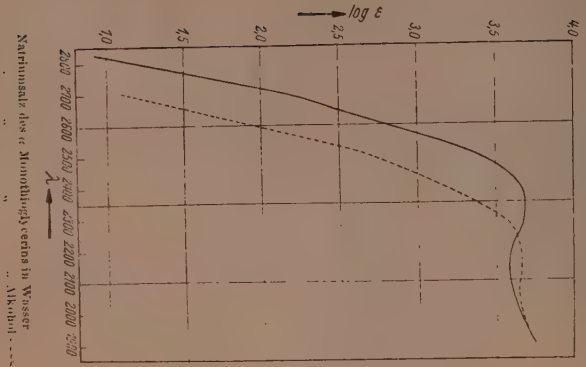


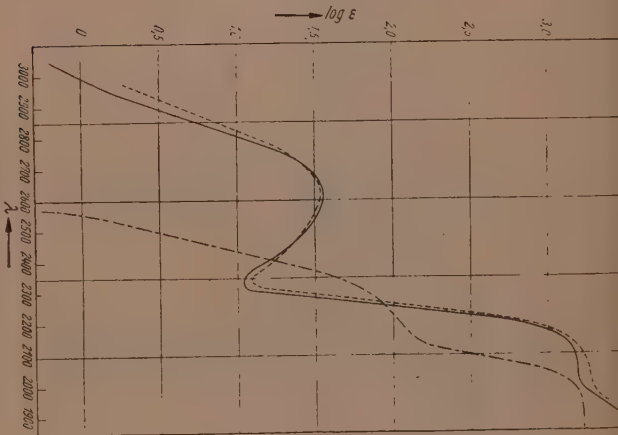
Abb. 3.

²⁾ Siehe z. B. K. W. HAUSSER, R. KUHN, A. SMAKULA und K. H. KREUCHEN, Z. physik. Chem. (B) 29 (1935) 363.



Natriumsalz des α -Monothioglycerins in Wasser
 „ „ „ „ Alkohol - - - - -

Abb. 4.

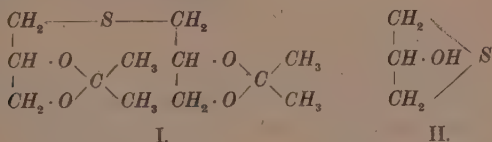


Oxysteindisulfid in Alkohol - - - - -
 Hexan - - - - -
 Thioctopentrisulfid in Alkohol - · - · -

Abb. 5.

2. Sulfide.

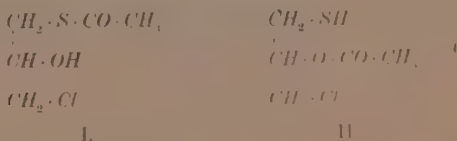
Nur zwei Sulfide, Diacetondiglycerinsulfid (I) und Oxytrimethylensulfid (II), wurden untersucht.



Die Extinktionskurve für das Diacetondiglycerinsulfid zeigt große Ähnlichkeit mit der Mercaptankurve, aber das Maximum im äußersten Ultraviolett ist sehr flach und ohne ausgeprägten Scheitelpunkt. Auch diese Kurve ist in guter Übereinstimmung mit der von LEY und ARENDS festgestellten Extinktionskurve für Diäthylsulfid und dürfte daher als charakteristisch für Sulfide im allgemeinen angesehen werden können. Ein ganz anderes Aussehen hat die Lichtabsorptionskurve für Oxytrimethylensulfid (Abb. 5). Sowohl in absolutem Alkohol wie in Hexan ist die Absorption gegen längere Wellenlängen verschoben, und das Band, welches sich beim Diacetondiglycerinsulfid bei 2300 Å nur angedeutet findet, ist hier zu einem wirklichen Maximum bei 2620 Å ($\log \epsilon_{\max} = 1.55$) ausgebildet. Die Reaktionen und die Molekularrefraktion des Oxytrimethylensulfids zeigen, daß eine erhebliche Spannung in dem ringförmigen Molekül vorliegen muß. Man hat daher Grund zu der Annahme, daß das breite Band bei 2620 Å von dem gespannten Ring verursacht wird. Die Lichtabsorption bei cyclischen Sulfiden gibt vielleicht eine Möglichkeit zur Aufklärung über die Spannungsverhältnisse und Stabilität des Ringes.

3. Acetylierte Mercaptane.

Folgende Acetylverbindungen wurden untersucht: α -Acetylthiochlorhydrin (I), β -Acetylthiochlorhydrin (II), α, β -Diacetylthiochlorhydrin (III) und α -Acetyl γ -chlorpropylmercaptan (IV). Lösungsmittel: Alkohol.





III.

IV.

β -Acetylthiochlorhydrin, welches eine acetylierte OH-Gruppe, aber die SH-Gruppe unberührt hat, besitzt ungefähr die normale Extinktionskurve eines Mercaptans (Abb. 6). Das kurzwellige Maximum ist jedoch etwas verschoben und scheint ungefähr bei 1800 Å zu liegen. α, β -Diacetylthiochlorhydrin und α -Acetyl- γ -chlorpropylmercaptan

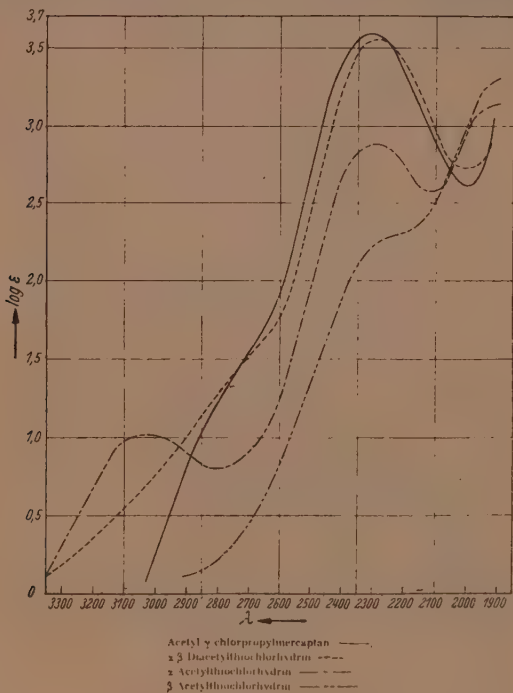
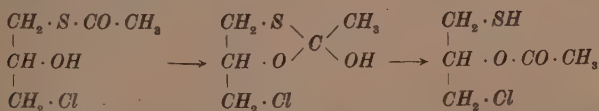


Abb. 6.

haben beide die *SH*-Gruppen acetyliert, und dies hat zu einer stark bathochromen Wirkung geführt. Die Spektren sind ungefähr 400 Å nach Rot verschoben, haben aber im übrigen das für Mercaptane charakteristische Aussehen behalten. Der maximale Extinktionskoeffizient ist indes höher, für α, β -Diacetylthiochlorhydrin ist $\log \epsilon_{\max} = 3.56$ bei 2290 Å und für α -Acetyl- γ -chlorpropylmercaptan ist $\log \epsilon_{\max} = 3.60$ bei 2310 Å. Außerdem deutet die Kurve ein Maximum weit draußen im Ultravioletten bei $\lambda < 1850$ Å an. Ein ganz anderes Aussehen hat die Extinktionskurve des α -Acetylthiochlorhydrins. Das Maximum bei 2300 Å ist geblieben, aber bedeutend niedriger ($\log \epsilon = 2.88$ bei 2295 Å), und das schwache Band des auf der langwelligen Seite steil abfallenden Kurventeiles ist in ein Maximum bei einer Wellenlänge von 3025 Å ($\log \epsilon = 1.02$) übergegangen. Nach den früher gewonnenen Erfahrungen sollte dies in sich schließen, daß das Molekül ein ringförmiges Sulfid darstellt. Das α -Acetylthiochlorhydrin wird bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich schnell in β -Acetylthiochlorhydrin umgewandelt. Ich habe im Zusammenhange damit die Vermutung ausgesprochen¹⁾, daß diese Umwandlung über ein ringförmiges Zwischenprodukt stattfindet.



Die Annahme, daß das α -Acetylthiochlorhydrin ganz aus dieser cyclischen Verbindung besteht, wird durch die niedrige Molekularrefraktion widerlegt. Möglicherweise kann ein Teil der Substanz in Form eines cyclischen Isomeren vorliegen. Auch der niedrige Wert des Maximums bei 2300 Å deutet darauf hin. Sicher ist in jedem Falle, daß das langwellige Maximum eine Folge der Instabilität des Moleküls ist.

4. Acetonverbindungen.

Folgende Acetonverbindungen wurden untersucht. Aceton- α -monothioglycerin (I), Acetonthiochlorhydrin (II), Aceton- β -oxypropylmercaptan (III) und Aceton- γ -oxypropylmercaptan (IV). In sämtlichen Fällen wurde absoluter Alkohol als Lösungsmittel angewendet.

¹⁾ B. SJÖBERG, Ber. deutsch. chem. Ges. 74 (1941) 66.

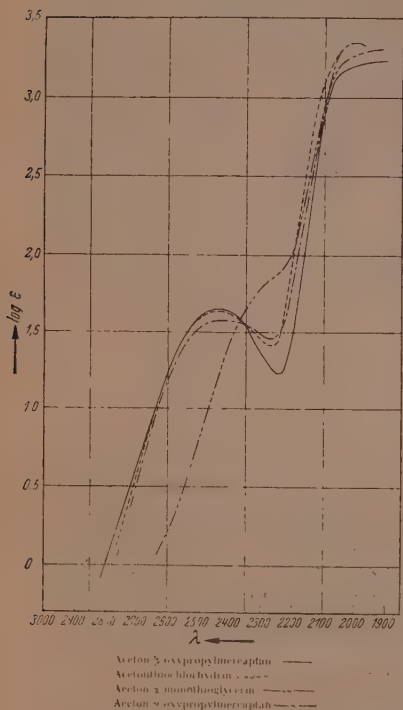
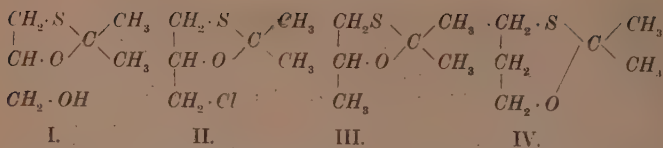


Abb. 7.

Die beiden isomeren Acetonoxypropylmercaptane haben wesentlich verschiedene Extinktionskurven (Abb. 7). Aceton- γ -oxypropylmercaptan hat die normale für Schwefelverbindungen charakteristische Lichtabsorption, aber Aceton- β -oxypropylmercaptan hat eine abweichende Kurve mit einem Maximum bei 2440 Å ($\log \epsilon_{\max} = 1.65$). Vielleicht kommt es darauf an, daß der Fünfring im Aceton- β -oxypropylmercaptan im Gegensatz zum Sechsring im Aceton- γ -oxypropylmercaptan nicht spannungsfrei ist und eine Tendenz zum Zerfallen besitzt. Daß diese Kurve für derartige Fünfringe mit zwei Heteroatomen, Schwefel und Sauerstoff, charakteristisch ist, zeigt das Acetonthiochlorhydrin. Dessen Absorptionskurve ($\log \epsilon_{\max} = 1.65$ bei 2440 Å) zeigt gute Übereinstimmung mit dem Aceton- β -oxypropylmercap-

tan. Durch spektrographische Untersuchung hat man deshalb die Möglichkeit, zu entscheiden, ob ein Fünf- oder Sechsring vorliegt. Diese Methode kam zur Anwendung bei der Feststellung der Konstitution von Acetonthioglycerin. Die Lichtabsorptionskurve (Abb. 7) zeigt

daß ein Fünfring vorliegt, und daß also die Acetonverbindung α,β -Aceton- α -monothioglycerin darstellt. Das langwellige Maximum ist doch etwas niedriger als bei den beiden anderen Verbindungen, und es ist daher möglich, daß eine kleine Menge von dem anderen Isomeren vorhanden ist. Es scheint, als ob bei der Kondensation mit Aceton ein nicht spannungsfreies Isomeres gebildet wird. Die Ursache davon dürfte wohl die sein, daß die an benachbarten Kohlenstoffatomen befindlichen Sulfhydryl- und Hydroxylgruppen am häufigsten für Reaktion und damit Ringschluß günstige Lagen einnehmen. Die Verhältnisse dürften analog bei der Kondensation von 1,2- und 1,3-Diolen mit Aceton sein.

Lund, Aus dem Chemischen Institut der Universität.

Die Art der Tieftemperaturumwandlung von ND_4J .

Von

A. Smits und D. Tollenaar.

(Mit 2 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 5. 5. 42.)

Weil es sich bei NH_4J ¹⁾ um eine Umwandlung handelt, wobei das Molekularvolumen bei Zufuhr von Wärme, ungeachtet der Tatsache, daß die Kristallstruktur sich von tetragonal in regulär ändert, kontinuierlich abnimmt, war die Möglichkeit gegeben, daß diese Umwandlung, nach der Substitution von H durch D , diskontinuierlich geworden ist. Wenn aber die durch diese Substitution hervorgerufene Verschiebung des inneren Gleichgewichtes nicht groß genug ist, so wird die stärkere Näherung an das Entmischungsgebiet im Pseudosystem jedenfalls einen steileren Verlauf der V, T -Kurve zur Folge haben. Um dieses zu untersuchen, wurde auch die Art der Tieftemperaturumwandlung von ND_4J mit großer Genauigkeit statisch dilatometrisch untersucht.

Das Resultat war, daß die hier betrachtete Umwandlung kontinuierlich geblieben ist; aber der Volumeffekt ist bei ND_4J mehr als 6% größer als bei NH_4J , während das Minimum $3'9^\circ$ und das Maximum $2'8^\circ$ niedriger liegt als bei NH_4J . — Die V, T -Linie von ND_4J ist im Vergleich zu der von NH_4J nach niedrigeren Temperaturen verschoben und hat dabei einen steileren Verlauf bekommen, wie in diesem Fall erwartet wurde. Weil die dilatometrischen Messungen nur relative Molekularvolumina liefern, war es erwünscht, eine unabhängige Bestimmung des Molekularvolumens auszuführen. Zu diesem Zweck wurden Röntgenspektraufnahmen gemacht und verwendet.

1. Einleitung.

Die von uns an NH_4Cl , ND_4Cl , NH_4Br und ND_4Br ²⁾ erhaltenen Resultate führten bei Anwendung der Komplexitätsbetrachtungen zu folgendem Schluß: Die Substitution von H durch D hat zur Folge, daß die inneren Gleichgewichte in den festen Phasen nach der Seite der Y -Pseudokomponente, der mit dem kleinsten Molekularvolumen, verschoben werden. Bei einer heterogenen Umwandlung, bei der das Molekularvolumen bei Wärmezufuhr zunimmt, wird diese Verschiebung des inneren Gleichgewichtes zur Folge haben, daß sich die heterogene Umwandlung nach höheren Temperaturen verschiebt, und wenn die Verschiebung des inneren Gleichgewichtes groß genug ist, kann die Umwandlung kontinuierlich werden, wie das bei ND_4Cl der Fall ist.

¹⁾ Z. physik. Chem. (B) 36 (1937) 140. ²⁾ Z. physik. Chem. (A) 166 (1933) 97; 175 (1936) 359. Z. physik. Chem. (B) 38 (1937) 177; 41 (1938) 215, 441.

Bei einer heterogenen Umwandlung, bei der das Molekularvolumen bei Wärmezufuhr abnimmt, wird die genannte Verschiebung des inneren Gleichgewichtes eine Verschiebung der heterogenen Umwandlung nach tieferen Temperaturen verursachen, wie bei ND_4Br konstatiert worden ist, und dabei öffnet sich dann die Möglichkeit des Auftretens einer retrograden Umwandlung.

Nimmt das Molekularvolumen bei der Umwandlung bei Zufuhr von Wärme aber ab und ist die Umwandlung kontinuierlich, wie bei NH_4J , so ist die Möglichkeit gegeben, daß die kontinuierliche Umwandlung nach der Substitution von H durch D diskontinuierlich wird.

Es leuchtet ein, daß diese letzte Erscheinung nur auftreten kann, wenn die Verschiebung des inneren Gleichgewichtes groß genug ist. Wenn diese aber nicht ausreicht, um eine Diskontinuität hervorzurufen, so wird durch die stärkere Näherung an das Entmischungsgebiet jedenfalls ein steilerer Verlauf in der V, T -Kurve auftreten müssen.

Um diese interessante theoretische Folgerung experimentell zu prüfen, wurde beschlossen, auch das Salz ND_4J nach unserer dilatometrischen statischen Methode genau zu untersuchen.

2. Bereitung von ND_4J .

Zur Bereitung von ND_4J wurde von 500 g NH_4J von „Brocapharm“ ausgegangen und aus einer verdünnten wässerigen Lösung von Ammoniak im Dunkeln umkristallisiert. Um zu verhüten, daß dabei der Luftsauerstoff beim Eindampfen Jod in Freiheit setzt, erhitze man die Lösung in einem 2-Liter-Kolben mit flachem Boden, während ein Strom von reinem Stickstoff übergeleitet wurde. Das umgebogene Einleitungsrohr enthielt einen zu einer Kugel ausgeblasenen Teil, welcher auf der Halsöffnung ruhte. Der ganze Eindampfungsprozeß verlief also in einer Stickstoffatmosphäre. Es sei hierbei bemerkt, daß dieser Stickstoff, welcher einem Zylinder mit komprimiertem Stickstoff entnommen wurde, zur Befreiung von allem Sauerstoff in einem elektrischen Ofen über bis zu 600° erhitze Kupferspäne geführt wurde. Das durchstreichende Gas wurde von Zeit zu Zeit mit der Phosphorpipette kontrolliert und, wenn nötig, wurden die Kupferspäne mittels reinem Wasserstoff reduziert.

Das Umkristallisieren wurde so lange fortgesetzt, bis nach der Methode von CURTMAN und SCHNEIDERMAN¹⁾ weder Chlor noch Brom

¹⁾ CURTMAN und SCHNEIDERMAN, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 54 (1935) 158.

nachgewiesen werden konnte. Das so erhaltene Präparat war leicht gelb gefärbt. Nach Trocknung in einem Vakuumexsiccator über P_2O_5 wurde das Salz in ein U-Rohr gebracht und in einem Strom von reinem Stickstoff vorsichtig bis zum Beginn der Sublimation erhitzt. Nachdem das Präparat auf diese Weise rein weiß geworden war, wurde es nach Oslo gesandt, wo es bei Norsk Hydro, wahrscheinlich durch wiederholte Umkristallisation aus D_2O , in 99,4%iges ND_4J umgesetzt wurde.

Das Salz wurde mit reinem CS_2 extrahiert, danach 2 Tage in flüssiger Luft gehalten, um die träge Umwandlung, die bei ungefähr -20° stattfindet, vollständig ablaufen zu lassen.

3. Die Messungen.

Mit diesem so erhaltenen reinen und trockenen Präparat wurde ein Dilatometergefäß mit angeschmolzenem geeichtem Widerstandsthermometer und mit einer eingeschmolzenen Kapillare auf die schon früher beschriebene Weise gefüllt, indem als Dilatometerflüssigkeit reiner, luftfreier, getrockneter Schwefelkohlenstoff benutzt wurde. Für den Zusammenhang zwischen Widerstand und Temperatur des Widerstandsthermometers wurde folgende quadratische Formel gefunden:

$$W_t = 36'445 + 0'14317 t - 4,08 \cdot 10^{-5} t^2.$$

Die Kapillare hatte einen Durchmesser von 0'1 mm und enthielt fünf kugelförmige Erweiterungen, jede von ungefähr 70 mm³ Inhalt, in 15 cm Entfernung voneinander. Diese Kugeln und die zwischenliegenden Kapillare waren genau kalibriert, so daß es möglich war, mit derselben Dilatometerfüllung die Messungen über ein relativ größeres Temperaturgebiet auszuführen; denn eine Kugel korrespondierte mit der einer Temperaturerhöhung von ungefähr $2,5^\circ$ entsprechenden Volumzunahme. Nachdem das Dilatometer noch 1 Woche in festem CO_2 gestanden hatte, wurde mit den Messungen angefangen.

Es wurde nun erst das Niveau in der Kapillare bei -75° so eingestellt, daß es sich eben unterhalb der niedrigsten Kugel befand, und dann wurde sowohl bei auf- als auch bei absteigender Temperatur eine Serie statischer Messungen ausgeführt.

Daraufhin wurde die Temperatur so eingestellt, daß das Niveau des CS_2 in der Kapillare sich eben oberhalb der obersten Kugel befand. Sodann wurde das T-Stück am oberen Ende der Kapillare geöffnet und so viel CS_2 abgepumpt, daß das Niveau sich wieder unterhalb der niedrigsten Kugel befand. Nach Zulassen von Stickstoff und

Abschmelzen des T-Stücks wurde dann mit einer neuen Messungsreihe angefangen usw. So wurden hintereinander acht Messungsreihen von -75° bis zu -36° ausgeführt. Die Messungen wurden auf 20° korrigiert, und durch graphische Ermittlung der Differenzen, die zwei Reihen bei einer Temperatur zeigten, konnten alle Messungen zu einer Reihe vereinigt werden.

Es ist erwünscht, hier etwas vor auszugreifen. Bekanntlich liefern die dilatometrischen Messungen nur relative Molekularvolumina, und deshalb wurden die dilatometrischen Ergebnisse, wie weiter auseinander gesetzt werden wird, mittels der bei einigen Temperaturen aus dem Röntgenogramm erhaltenen Resultate absolut ausgewertet. Weil wir weiter beabsichtigten, die V, T -Linien von ND_4J in derselben Abbildung graphisch darzustellen, war es nötig, die früher erhaltenen relativen Molekularvolumina von NH_4J ebenfalls mittels der bei ein paar Temperaturen erhaltenen Röntgenogramme zu korrigieren. Die auf diese Weise erhaltenen Resultate sind in den Tabellen 1 und 2 wiedergegeben.

Tabelle 1.
Molvolumina des ND_4J .

Temperatur ° C	Molvolumen in cm^3
-75'384	48'6203
-73'799	48'6228
-72'111	48'6251
-70'477	48'6272
-68'745	48'6288
-67'302	48'6299
-65'743	48'6304
-64'108	48'6295
-62'345	48'6264
-62'135	48'6264
-58'656	48'6198
-57'347	48'6153
-55'748	48'6054
-54'002	48'5994
-52'259	48'5924
-50'680	48'5883
-49'162	48'5838
-47'782	48'5790
-46'171	48'5768
-44'687	48'5734
-42'973	48'5715
-41'320	48'5724
-39'918	48'5761
-38'185	48'5777
-36'459	48'5876

Tabelle 2.
Korrigierte Molvolumina
des NH_4J .

Temperatur ° C	Molvolumen in cm^3
-65'00	48'7400
-62'91	48'7417
-60'30	48'7386
-57'78	48'7354
-55'51	48'7319
-52'93	48'7273
-49'75	48'7206
-47'12	48'7142
-46'08	48'7106
-45'07	48'7063
-44'46	48'7036
-43'50	48'6998
-42'44	48'6953
-41'72	48'6923
-40'98	48'6893
-40'17	48'6871
-39'36	48'6862
-38'56	48'6861
-37'59	48'6867
-36'29	48'6890
-35'02	48'6930

Wenn wir obenstehende Ergebnisse in derselben Abbildung graphisch darstellen, so bekommen wir die zwei in Abb. 1 angegebenen V, T -Linien.

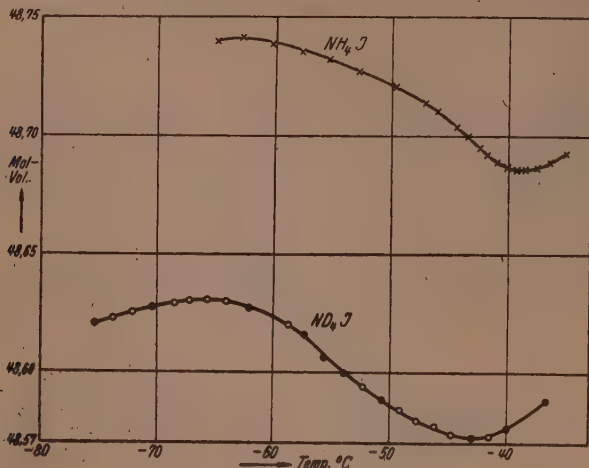


Abb. 1.

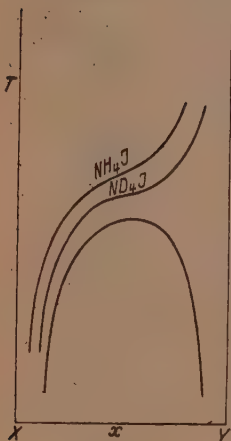


Abb. 2.

Aus dieser Darstellung ergibt sich, daß auch nach der Substitution von H durch D die Umwandlung kontinuierlich geblieben ist. Der Volumeffekt ist aber bei ND_4J mehr als 6% größer als bei NH_4J , während das Minimum $3,9^\circ$ und das Maximum $2,8^\circ$ niedriger liegt als bei NH_4J . Die V, T -Linie von ND_4J ist also gegenüber der von NH_4J nach niedrigeren Temperaturen verschoben und hat dabei einen steileren Verlauf bekommen. Dieses bestätigt unsere Betrachtungen, weil nach diesen eine Verschiebung nach tieferen Temperaturen einer Annäherung an das pseudobinäre Entmischungsgebiet entspricht, wie in Abb. 2 schematisch angegeben ist.

4. Die Röntgenaufnahmen.

Weil die dilatometrischen Messungen, wie oben gesagt, nur relative Molekularvolumina liefern, war es erwünscht, eine unabhängige Bestimmung des Molekularvolumens bei einer Temperatur, die innerhalb des untersuchten Temperaturgebietes lag, auszuführen. Diese Temperatur mußte so gewählt werden, daß kleine Temperaturschwankungen während des Experimentes nur einen geringen Einfluß auf das Volumen haben konnten. Das ist also die Temperatur, wobei das Volumen einen Maximum- oder Minimumwert besitzt. Von den zwei Methoden, die pyknometrische und die röntgenographische, wurde die letzte, als die für feste Stoffe genauere, gewählt.

a) Ausführung der Versuche.

In einer Kamera aus Messing mit einem Durchmesser von 10 cm wurde ein Präparat von grobem Kristallpulver, das sich in einem zugeschmolzenen Röhrchen von 0,8 mm Durchmesser befand, gebracht, wonach das Röhrchen um seine Längsachse in Rotation versetzt wurde. Der Boden der Kamera hat eine Öffnung, durch welche ein gläsernes Einleitungsröhrchen von 3 mm Durchmesser hineingeführt war, das mit einer kupfernen, mit flüssiger Luft gekühlten Spirale in Verbindung stand. Durch diese Kühlspirale wurde ein regelmäßiger Strom von durch P_2O_5 getrocknetem N_2 oder H_2 geführt und gegen das Röntgenröhrchen geblasen. Die Temperatur an der Stelle des Röhrchens wurde mittels eines Thermoelementes von Kupferkonstanten gemessen. Als Kühlgas wurde meistens Stickstoff verwendet; in der Umgebung von -140° wurde aber, wegen des größeren Wärmeleitungsvermögens, Wasserstoff benutzt.

Vor den Röntgenaufnahmen mußte das Präparat eine Vorbehandlung durchmachen, um die träge Umwandlung in der Umgebung von -17° größtenteils ablaufen zu lassen. Es war hier nicht notwendig, die Umwandlung vorher so vollständig ablaufen zu lassen wie bei den dilatometrischen Messungen, weil eine kleine Fraktion nicht umgewandelter Substanz die Röntgenaufnahme nicht stört. Es stellte sich dann auch heraus, daß es genügte, das Präparat $\frac{1}{2}$ Stunde in flüssiger Luft verbleiben zu lassen. Es wurden bei der Aufnahme $CuK\alpha$ -Strahlen benutzt. Die Expositionszeit des Ilford-Films betrug 3 bis 5 Stunden.

b) Die Identitätsabstände.

Die Röntgenaufnahmen des gepulverten Stoffes lieferten bei der kubischen Modifikation den Gitterabstand und damit das Molekular-

volumen. Bei der tetragonalen Modifikation liegt die Sache nicht so einfach. Nun ist aber von KETELAAR¹⁾ gefunden worden, daß die tetragonale Modifikation von NH_4Br nur insoweit von der kubischen abweicht, daß die Br -Atome über eine kleine Strecke abwechselnd nach oben bzw. nach unten verschoben sind, so daß das tetragonale Gitter wie ein schwach deformiertes kubisches Gitter aufgefaßt werden kann. Auf Grund dieser Überlegung war es möglich bei ND_4J , geradeso wie bei NH_4J , die Reflexionen pseudokubisch zu indizieren und so das Molekularvolumen zu berechnen. Die Filme der tetragonalen Modifikationen von ND_4Br und ND_4J zeigen dasselbe Bild wie diejenigen von NH_4Br und NH_4J .

Bei den Jodiden sind die Reflexionen der tetragonalen Struktur bei -65° , also dicht unterhalb des Umwandlungspunktes, noch nicht zu beobachten. Die Röntgenogramme, welche bei -80° aufgenommen wurden, enthalten aber bei NH_4J ebenso wie bei ND_4J eine Anzahl schwache Linien, die zeigen, daß das Gitter nicht mehr kubisch ist. Die Stellen dieser schwachen Reflexionen sind dieselben wie bei dem tetragonalen NH_4Br , nämlich in der Mitte zwischen den Reflexionen des kubischen Gitters. Die Deformationen, welche die Bildung der tetragonalen Struktur bei NH_4J und ND_4J verursachen, finden kontinuierlich statt, und daher ist es erklärlich, daß die Linien, die von der tetragonalen Modifikation herrühren, erst unterhalb -65° auftreten. Die folgende Tabelle gibt die Gitterabstände und Molekularvolumina bei verschiedenen Temperaturen an.

Stoff	Temperatur	Kristallform	Gitterabstand in Å	Mol.-Volumen in cm^3
NH_4Br	-30°	kubisch	4'041	40'00
NH_4Br	-73°	tetragonal	4'034	39'78
NH_4Br	-140°	tetragonal	4'024	39'50
ND_4Br	-30°	kubisch	4'034	39,78
ND_4Br	-73°	tetragonal	4'034	39'74
ND_4Br	-140°	kubisch	3'981	38'33
NH_4J	-65°	tetragonal	4'317	48'74
NH_4J	-80°	tetragonal	4'315	48'70
ND_4J	-65°	tetragonal	4'313	48'63
ND_4J	-80°	tetragonal	4'313	48'63

¹⁾ KETELAAR, Nature 134 (1934) 250. Chem. Weekbl. 32 (1935) Nr. 23.

Wie schon gesagt, sind die Gitterabstände der tetragonalen Modifikation durch eine pseudokubische Indizierung der Reflexionen erhalten.

Die aus den röntgenographisch bestimmten Molekularvolumina von ND_4Br bei -74° und von ND_4J bei -65° wurden, wie schon gesagt, benutzt, um mittels der dilatometrisch bestimmten Differenzen die Molekularvolumina bei anderen Temperaturen zu berechnen. Die Röntgenaufnahmen bei anderen Temperaturen ergaben Molekularvolumina, die in guter Übereinstimmung mit den dilatometrischen Bestimmungen sind.

Amsterdam, Laboratorium für Allgemeine und Anorganische Chemie
der Universität. April 1942.

Die Pseudokomponenten der Ammoniumhaloidsalze.

Von

A. Smits.

(Eingegangen am 5. 5. 42.)

Es wird hervorgehoben, daß mit der vorangehenden Abhandlung „Über die Art der Tieftemperaturumwandlung von ND_4J “ die Untersuchung der Ammoniumhaloide und deren Deuteriumsalze, soweit sie nach der statisch-dilatometrischen Methode ausgeführt werden konnten, als abgeschlossen zu betrachten sind. — Es wird darauf hingewiesen, daß nach Aufstellung der Theorie der Komplexität mehrere Forscher zu der Annahme der gleichzeitigen Existenz von mindestens zwei verschiedenen, ineinander sich umwandelnden, Molekülarten eines sogenannten einfachen Stoffes in derselben Phase geführt worden sind, wobei selbst versucht wurde, sich ein mehr oder weniger konkretes Bild dieser Molekülarten zu machen. Diese Spekulationen betreffs der Ammoniumhaloide sind aber verfrüht; es kann vorläufig nur behauptet werden, daß die verschiedenen Molekülarten dieser Salze Konfigurationsverschiedenheiten aufweisen müssen, und dabei wird noch übersehen, daß der Kernpunkt der Sache in der thermodynamischen Forderung liegt, daß die verschiedenen Molekülarten die Pseudokomponenten eines Pseudosystems sind, zu welchem der sogenannte einfache Stoff gehört. Im Fall einer Phasenumwandlung ist dann noch einer anderen, sehr wichtigen Forderung Rechnung zu tragen, welche aussagt, daß, wo ein sogenannter einfacher, jedoch im Wesen komplexer Stoff eine heterogene Umwandlung im festen Zustand erleidet, das Bestehen einer Entmischung im Mischkristallgebiet des Pseudosystems für diese Erscheinung verantwortlich sein muß. Die Struktur der Pseudokomponenten muß also in diesem Fall derart sein, daß sie zu einer unvollständigen Mischbarkeit im festen Zustand führt. Sodann ist aber noch das wichtigste Problem auf diesem Gebiet zu lösen, nämlich das Problem der Struktur der festen Phasen, wovon wir noch in keinem einzigen Fall etwas wissen.

1. Die Struktur der Pseudokomponenten.

Die vorangehende Abhandlung über die Art der Tieftemperaturumwandlung von ND_4J bildet den Schlußstein unserer Untersuchungen der Ammoniumhaloide und ihrer Deuteriumsalze¹⁾. Es bleiben zwar noch NH_4F und ND_4F , aber diese Salze lassen sich bekanntlich nicht auf dem von uns gegangenen Wege studieren. Die erhaltenen Resultate wurden an Hand der Komplexitätstheorie graphisch-thermodynamisch erklärt. Wie bekannt, gibt es schon mehrere Fachgenossen, die, nach der Aufstellung der Theorie der Komplexität, zu der An-

¹⁾ Z. physik. Chem. (A) 166 (1933) 97; 175 (1936) 359. Z. physik. Chem. (B) 36 (1937) 140; 88 (1937) 177; 41 (1938) 215, 441.

nahme von der gleichzeitigen Existenz von mindestens zwei verschiedenen ineinander sich umwandelnden Molekülarten eines sogenannten einfachen Stoffes in derselben Phase geführt worden sind. Beschränken wir uns auf die festen Phasen, so genügt es hier, die Namen SIMON¹⁾, v. SIMSON und RUHEMAN²⁾, GIAUQUE und WIEBE³⁾, PAULING⁴⁾, MENZIES und MILLS⁵⁾ und weiter ZERNIKE⁶⁾ und SCHÄFER⁷⁾ zu nennen. Diese Forscher haben dabei versucht, sich ein mehr oder weniger konkretes Bild der verschiedenen Molekülarten zu machen.

Nun leuchtet es ein, daß, solange Resultate neuerer speziell darauf gerichteter Experimente fehlen, alle molekular-theoretischen Betrachtungen über die Art der Pseudokomponenten vollkommen spekulativ sind. Ich habe mich absichtlich von diesen Spekulationen ferngehalten und vorläufig nur betont, daß unsere Resultate darauf hinweisen, daß die Pseudokomponente der Ammoniumhaloide Konfigurationsverschiedenheiten besitzen müssen und daß z. B. die Anschauungen über die Rotationsumwandlungen hier nicht genügen, um das Verhalten zu erklären, ebenso wenig wie die Annahme von MENZIES und MILLS über das Ausrichten der Ammoniumtetraeder, welches nach ZERNIKE so sein muß, daß unterhalb des Umwandelungsgleichgewichtes die Tetraeder hauptsächlich geordnet sind. Für das Chlorid würde dieses bedeuten, daß die Tetraeder gleichgerichtet sind, während für das Bromid und Jodid die Gleichrichtungen in zwei nebeneinanderliegenden Pseudokuben einander entgegengesetzt sind; in vertikaler Richtung würden sie aber gleichgerichtet sein. Oberhalb des Umwandelungsgleichgewichtes würden in allen Ammoniumhalogeniden die Tetraeder ungeordnet über die zwei Richtungen verteilt sein.

Mit dieser Auffassung läuft die von SCHÄFER in gewissem Grade parallel. Er spricht zwar nicht über eine Ordnung von Tetraedern, sondern über Moleküle in zwei Rotationszuständen. Molekülarten also, die sich nur in zwei Richtungen einquanteln können. Ohne SCHÄFER in seinen stark spekulativen Betrachtungen weiter zu folgen, sei hier auf die Hauptsache hingewiesen, die darin besteht, daß wieder ein Forscher gezwungen wurde, zwei verschiedene Molekülarten vorauszusetzen.

1) Ber. Berl. Akad. (1926) 477. 2) Z. physik. Chem. **120** (1927) 339.

3) J. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 2193; **51** (1929) 1441. 4) Physic. Rev. **36**

(1930) 430. 5) Proc. Roy. Soc. London (A) **148** (1935) 407. 6) Ned. Tijdschr.

v. Natuurkunde **8** (1941) 35. 7) Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 127.

Der Kernpunkt der Sache, welcher aber meistens übersehen wird, liegt in der thermodynamischen Forderung, daß die verschiedenen Molekülarten die Pseudokomponenten eines Pseudosystems sind, zu welchem der sogenannte einfache Stoff gehört. Bei jeder Betrachtung über Phasenumwandlungen ist dann auch in diesem Fall an erster Stelle zu fragen, was die weiteren Forderungen sind, welche die Thermodynamik stellt. Es ist gezeigt worden, daß hier eine der wichtigsten thermodynamischen Forderungen diese ist, daß, wo ein sogenannter einfacher, jedoch im Wesen komplexer Stoff eine heterogene Umwandlung im festen Zustande erleidet, das Bestehen einer Entmischung im Mischkristallgebiet des Pseudosystems für diese Erscheinung verantwortlich sein muß.

Diese Forderung ist sehr wertvoll und darf beim Suchen nach der Art der Pseudokomponenten niemals vernachlässigt werden. Sie sagt aus, daß, wenn wir uns auf die Umwandlungen fester Phasen beschränken, die Struktur der Pseudokomponenten derart sein muß, daß sie zu einer unvollständigen Mischbarkeit im festen Zustand führt. Wenn man also gewisse Annahmen über die verschiedenen Molekülarten macht, muß man sich zunächst die Frage stellen, ob diese den thermodynamischen Forderungen Genüge leisten können. Leider müssen wir feststellen, daß man dieses bis heute vollständig vernachlässigt hat. Es müssen natürlich die Gitterkonstanten dermaßen verschieden sein, daß eine ununterbrochene Mischkristallreihe nicht auftreten kann.

2. Die Struktur der verschiedenen festen Phasen.

Wir haben hier nur von der Struktur der Pseudokomponenten gesprochen, doch dieses betrifft nur einen Teil des noch ungelösten Problems. Setzen wir voraus, daß die Struktur der Pseudokomponenten gefunden ist, dann ist noch das allerwichtigste Problem auf diesem Gebiete zu lösen, nämlich das Problem von der Struktur der verschiedenen festen Phasen, wovon wir noch in keinem einzigen Fall etwas wissen, und das Merkwürdige hierbei ist, daß man sich dieses Mangels gar nicht bewußt zu sein scheint. Man stellt sich nämlich noch immer auf den veralteten Standpunkt und spricht unrichtigerweise von der Struktur der festen Phasen, indem man die Struktur derjenigen Molekülart oder Pseudokomponenten meint, die in der untersuchten Phase in der größten Konzentration anwesend ist.

Wie wichtig es ist, die Struktur der festen Phasen kennenzulernen, folgt wohl am deutlichsten daraus, daß die partielle Verdampfung einer festen Phase, die sich langsam ins innere Gleichgewicht setzt, eine bedeutende Änderung des Energieinhaltes und des Dampfdruckes zur Folge haben kann. Thermodynamisch ist dieses Verhalten in der Theorie der Komplexität¹⁾ erklärt, aber es fehlt noch die Einsicht in die, wie ich es genannt habe, Feinstruktur der festen Phasen, und so ist auch die gegenseitige Beeinflussung der verschiedenen Molekülarten in der festen Phase, welche eine Mischkristallphase ist, noch völlig unbekannt. Zur Orientierung sollte man anfangen mit dem Studium der Raman- und der Ultrarotabsorptionsspektren der Mischkristallphase verschiedener gewöhnlicher binärer Systeme und ihrer Komponenten mit Molekül- bzw. Ionen-gitter.

Erst wenn diese Arbeit mit Erfolg ausgeführt worden ist, wird es möglich sein, durch das Studium von Raman- und Ultrarotabsorptionsspektren, bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt, etwas über die Feinstruktur der festen Phasen eines sogenannten einfachen Stoffes kennenzulernen²⁾.

¹⁾ Die Theorie der Komplexität und der Allotropie. ²⁾ Siehe Chem. Weekbl. 37 (1940) Nr. 33, 430.

Amsterdam, Laboratorium für Allgemeine und Anorganische Chemie
der Universität, April 1942.

Kinetik der katalytischen Kohlenoxydverbrennung an Kupferoxyd:

Absolutberechnung katalytischer Reaktionsgeschwindigkeiten.

Von

Georg-Maria Schwab und Georg Drikos.

(Mit 3 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 21. 5. 42.)

In einer statischen Versuchsanordnung wird die katalytische Reaktion von $CO-O_2$ an CuO kinetisch untersucht. Sie verläuft zwischen 0.3 und 150 mm Druck und zwischen 300° und 430° C proportional der Konzentration des Kohlenoxyds und unabhängig von der des Kohlendioxyds und Sauerstoffs und mit einer scheinbaren Aktivierungswärme von 18 kcal/Mol. Daraus wird geschlossen, daß die Reduktion des Kupferoxyds durch Kohlenoxyd der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der katalytischen Reaktionsfolge ist.

Es wird auf die Notwendigkeit aufmerksam gemacht, die solchen Messungen unterzulegenden Deutungen durch Vergleich der absoluten Geschwindigkeiten mit theoretischen Ansätzen zu prüfen. Eine solche Prüfung zerfällt in die Berechnung von Adsorptionskoeffizienten und von Geschwindigkeitskonstanten. Die bisher allein übliche statistische Berechnung von Adsorptionskoeffizienten wird bestätigt und gesichert, indem gezeigt wird, daß ein einfacher kinetischer Ansatz auf dieselbe Größenordnung führt. Die Deutung vieler heterogener Katalysen als Adsorptionskatalysen kann danach wegen der Übereinstimmung gemessener und berechneter Adsorptionskoeffizienten als gesichert angesehen werden.

Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten wird auf zwei Wegen durchgeführt: einmal unter der Annahme eines vorgelagerten Adsorptionsgleichgewichts, ferner unter der Annahme sofortiger Abreaktion der mit genügender Energie auftreffenden Gasmolekeln. Es wird gezeigt, daß beide Annahmen zu identisch gleichen Geschwindigkeiten führen, daß also die absolute Reaktionsgeschwindigkeit bei Reaktionen erster Ordnung ebensowenig wie die formale Kinetik eine Entscheidung fällen kann.

Für die vorliegende Reaktion ist nach der Absolutberechnung die wahrscheinlichste Deutung die, daß die Oberfläche mäßig aufgeraut ist und daß eine Aktivierungswärme der Gasmolekeln von rund 21 kcal aus 3 bis 4 Freiheitsgraden des Schwingungssystems $CO-CuO$ auf die kritischen Bindungen konzentriert werden muß, damit die Umsetzung eintritt. Ausgezeichnete aktive Zentren liegen nicht vor.

Einleitung.

In zwei vorangegangenen Mitteilungen¹⁾ wurde die Oxydation von Kohlenoxyd durch Sauerstoff bzw. Stickoxydul an Kupferoxyd-

¹⁾ G.-M. SCHWAB und G. DRIKOS, Z. physik. Chem. (A) **185** (1940) 405; **186** (1940) 348.

kontakten untersucht. Es wurde gezeigt, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Sauerstoffreaktion die Reduktion des Kupferoxyds durch Kohlenoxyd, bei der Stickoxydulreaktion die Wiederoxydation des Kupfers ist. daß jedoch in der damals gewählten Anordnung insbesondere die erste Reaktion nicht direkt meßbar, sondern in ihrer Geschwindigkeit durch Transportvorgänge bestimmt war. Daher wurden jetzt Versuche angestellt, in denen in einer statischen Anordnung unter Ausschaltung von Transporthemmungen die Reaktion



kinetisch untersucht wurde.

Das erhaltene Ergebnis bildete den Anlaß einer allgemeineren theoretischen Untersuchung über Absolutgeschwindigkeiten katalytischer Reaktionen, die, auf den Sonderfall angewandt, zu einer einfachen Deutung der gemessenen Werte führt.

Versuchsanordnung.

Die Apparatur ist die für statische Geschwindigkeitsmessungen gebräuchliche Anordnung (Abb. 1). Aus den Gasvorratskolben V_1 und V_2 wird in der Mischkammer M mit Hilfe des Manometers Ma_2 die gewünschte Reaktionsmischung hergestellt und mehrere Stunden der Durchmischung überlassen. Von ihr wird die erforderliche Menge

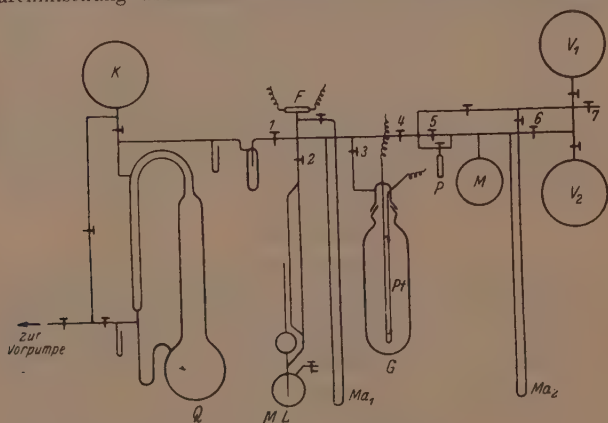


Abb. 1. Statische Meßapparatur.

über den Schleusenhahn *P* oder bei höheren Arbeitsdrucken über den Raum 4—5 in das evakuierte Reaktionsgefäß *G* eingelassen. In diesem ist zwischen Kupferklemmen ein Platindraht von 0,15 mm Durchmesser und 15 cm Länge als Träger des Katalysators (siehe unten) ausgespannt. Das Reaktionsgefäß hat etwa 1 Liter Inhalt und befindet sich in einem Wasserbad von konstanter Temperatur. Über Hahn 3 steht es je nach dem zu wählenden Meßbereich mit einem MACLEOD-Manometer *ML* oder einem gewöhnlichen Quecksilbermanometer *Ma*₁ mit evakuierbarem TORRICELLI-Raum in Verbindung. *F* ist ein Entladungsrohr zur Vakuumprüfung, *QK* eine Hochvakuum-pumpanlage.

Die konstante Temperatur des Platindrahtes bei durch die Reaktion veränderlicher Wärmeleitfähigkeit der Atmosphäre wird durch eine WHEATSTONESche Brücke aufrechterhalten, deren Spannung so einreguliert wird, daß der Widerstand des Drahtes sich nicht verändert, eine Anordnung, wie sie beispielsweise SCHWAB und NAICKER¹⁾ oder FARKAS und MELVILLE²⁾ beschreiben. Die Widerstandstemperaturkurve wurde durch Eichung bei der Temperatur schmelzenden Eises, siedenden Wassers (Außenbäder) und schmelzenden Kaliumdichromats (auf den Draht aufgebracht) bestimmt und durch die quadratische Formel von CALLENDAR³⁾ dargestellt.

Der Katalysator wurde nach der Methode von KUNSMAN⁴⁾ in dünner Schicht auf den Platindraht aufgetragen, der somit zugleich als Heizdraht, als Thermometer und als Träger diente. Der Draht wurde einfach mit Hilfe eines Glasstabes mit einem Tropfen der durch Anteigen von Kupferoxyd (prss. Schering-Kahlbaum) mit 80%igem Alkohol erhaltenen dickflüssigen Masse von oben nach unten bestrichen, wobei ein sehr dünner und gleichmäßiger, haltbarer Überzug entsteht.

Arbeitsweise.

Nachdem die Apparatur auf Dichtigkeit geprüft und *G* + *Ma*₁ oder bei kleinen Drucken *ML* mit dem gewünschten Druck des Reaktionsgemisches beschickt ist, wird zunächst bei kaltem Draht und geschlossenen Hähnen 1 und 4 die Druckkonstanz beobachtet und

¹⁾ G.-M. SCHWAB und K. NAICKER, Z. Elektrochem. 42 (1936) 670.

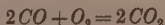
²⁾ A. FARKAS und H. W. MELVILLE, Experimental Methods in Gas Reactions, London 1939, S. 283, 347.

³⁾ F. KOHLRAUSCH, Praktische Physik, 17. Aufl. Leipzig 1935, S. 155.

⁴⁾ C. KUNSMAN, J. Amer. chem. Soc. 51 (1929) 688.

dann der Draht auf die vorher an der Brücke eingestellte Temperatur aufgeheizt. Es erfolgt eine plötzliche Drucksteigerung um einige Prozent wegen der Zunahme der mittleren Gastemperatur, worauf der Druckabfall wegen der Reaktion beginnt. Oberhalb von 370°C überholt die Reaktion von Anfang an die thermische Drucksteigerung. Es wird nun jede Minute der Druck abgelesen, bis er sich nicht mehr merklich ändert. Dann wird der Heizstrom abgeschaltet, worauf wieder ein kleiner Druckabfall um 2 bis 3% erfolgt.

Beobachtet wird also die Kontraktion, die gemäß



1 Molvolumen auf je 2 Mole Kohlenoxydumsatz beträgt. Es wurde versucht, die Empfindlichkeit durch Einbringen von Absorptionsmitteln für das gebildete Kohlendioxyd in das Gefäß *G* zu steigern (sie würde dann das Dreifache betragen), jedoch gibt es kein Absorptionsmittel, das, ohne selbst einen bei den niedrigsten Meßdrücken (0.3 mm) störenden oder sogar vergiftenden Dampfdruck auszuüben, zuverlässig eine gegenüber der Reaktionsgeschwindigkeit große Absorptionsgeschwindigkeit hätte.

In der Auswahl des Mischungsverhältnisses der Gase ist eine notwendige Beschränkung die, daß eine Reduktion des Kupferoxyds durch überschüssiges Kohlenoxyd (wenn sie auch während der Reaktion wegen der unmeßbar raschen Reoxydation¹⁾ nicht zu befürchten ist) nach Beendigung der Katalyse vermieden werden muß. Es kann daher nur mit oxydierenden Gemischen von mehr als 33% Sauerstoff gearbeitet werden. Wir beschränkten uns auf eine einzige Mischung von 40% *CO* und 60% *O*₂ und zogen es vor, die Trennung der Einflüsse der beiden Komponenten durch starke Variation des Gesamtdruckes vorzunehmen (siehe unten).

Auswertung.

Die Aufgabe ist nämlich natürlich die, den Einfluß der Partialdrucke der drei Reaktionsgase auf die Geschwindigkeit zu erforschen. Dazu müssen für jeden Versuchspunkt diese drei Partialdrucke bekannt sein. Da bei Kenntnis der anfänglichen Gemischzusammensetzung $(\text{O}_2)/(\text{CO}) = x$ nur zwei davon als unabhängige Variable zu betrachten sind, kann diese Berechnung jeweils aus zwei Meßgrößen

¹⁾ G.-M. SCHWAB und G. DRIKOS, Z. physik. Chem. (A) 185 (1940) 405; 186 (1940) 348.

erfolgen, deren eine natürlich die jeweilige Druckablesung p zur Zeit t ist. Die andere könnte der Anfangsdruck sein; jedoch ist dieser wegen der Überlagerung thermischer und chemischer Druckänderung nicht scharf bestimmbar; überdies würde man so rechnen müssen, als ob auch das Gemisch in den schädlichen Räumen der Apparatur abreagierte. Von diesem Fehler frei und auch genauer bestimmbar ist der Enddruck p_∞ , auf den der tatsächliche Umsatz für die Zeit $t = \infty$ zustrebt.

Dieser Druck wird durch Extrapolation gewonnen¹⁾. Jedem p -Wert bzw. t -Wert wird ein Geschwindigkeitswert dp/dt zugeordnet, der durch Division der Druckdifferenz zwischen der vorhergehenden und der nachfolgenden Ablesung durch die zugehörige Zeitdifferenz (meist 2 Minuten) gewonnen wird. Diese Geschwindigkeiten werden gegen p aufgetragen und linear auf Null extrapoliert. (Wie auch immer die Kinetik beschaffen sein mag, gegen Ende der Reaktion, d. h. bei Aufbrauch der Unterschußkomponente, wird die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Konzentration dieser Mangelsubstanz und damit linear vom Druck abhängig; bei uns ist das sogar über ganz breite Bereiche der Fall, so daß die Extrapolation beliebig sicher ist.) Der Punkt $dp/dt = 0$ entspricht dem Druck p_∞ . Er sollte bei anfänglich 40% CO gerade 80% des anfänglichen (maximalen) Druckes betragen; wegen der erwähnten schädlichen Räume finden wir $83.5 \pm 1\%$ (aus den Drucken im kalten Zustand vor und nach der Reaktion berechnet). Die Partialdrucke berechnen sich nun, wie leicht einzusehen, folgendermaßen:

$$(CO) = 2p - 2p_\infty.$$

$$(CO_2) = \frac{2x+2}{x+1/2} p_\infty - 2p,$$

$$(O_2) = p - \frac{p_\infty}{x+1/2},$$

oder für unser Gemisch $x = 1.5$:

$$(CO) = 2p - 2p_\infty,$$

$$(CO_2) = 5/2 p_\infty - 2p,$$

$$(O_2) = p - 1/2 p_\infty.$$

Versuchsergebnisse.

Da bei allen Versuchen am Ende der Reaktion Sauerstoff übrig bleibt, und zwar um so mehr, je höher der Anfangsdruck des Ge-

¹⁾ G.-M. SCHWAB und E. PIETSCH, Z. physik. Chem. **121** (1926) 189. G.-M. SCHWAB, R. STAEGER und H. H. v. BAUMBACH, Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 65; (B) **25** (1934) 418. G.-M. SCHWAB und H. ZORN, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 169.

misches war, so gehören zu demselben (kleinen) CO -Druck verschieden große O_2 -Drucke. Wir können daher den Einfluß des Sauerstoffs untersuchen, indem wir zwischen Versuchen verschiedenen Anfangsdruckes Punkte gleichen CO -Druckes hinsichtlich der dp/dt -Werte miteinander vergleichen. Das ist in Tabelle 1 an einigen typischen Beispielen für verschiedene Meßtemperaturen und CO -Drucke durchgeführt.

Tabelle 1.

Vers. Nr.	Temp. °C	Anfangs- druck mm rund	(CO) mm	(O ₂) mm	$\frac{dp}{dt}$ mm/min
30	310	1	0.2	0.52	0.006
31		1		0.52	0.0057
9		5		3.4	0.0075
18		20		9.2	0.005
9		5	1	2.8	0.028
18		20		9.7	0.031
9		5	1.5	3.0	0.048
18		20		10.0	0.042
10	340	5	0.2	2.4	0.015
17		20		9.6	0.013
34		150		60.2	0.015
35		150		67.1	0.020
10		5	1	2.8	0.070
17		20		10.0	0.062
34		150		60.6	0.040
35		150		67.5	0.090
11	370	5	0.2	1.85	0.020
16		20		9.6	0.025
11		5	1	2.25	0.095
16		20		10.0	0.11
11		5	1.5	2.5	0.15
16		20		10.2	0.16
29	400	0.3	0.2	0.186	0.055
26		1		0.557	0.050
12		5		2.42	0.060
15		20	1	9.1	0.10
12		5		2.8	0.25
15		20		9.5	0.25
13	430	5	0.2	2.5	0.10
14		20		8.6	0.10

Das Ergebnis ist, daß auch bei Änderungen des Sauerstoffdruckes wie 1:25 oder 1:50 die Geschwindigkeit für gleichen CO -Druck sich kaum und nie systematisch ändert, so daß wir über den ganzen Druckbereich von 0.3 bis 150 mm aussagen können, daß der Partialdruck des Sauerstoffs ganz ohne Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist.

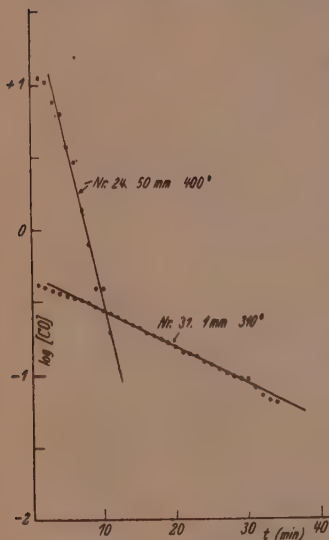


Abb. 2. Änderung des Logarithmus des CO -Druckes mit der Zeit.

Aus der Tabelle 1 geht weiterhin hervor, wenn man die Punktgruppen verschiedenen CO -Druckes untereinander vergleicht, daß die Reaktionsgeschwindigkeit dem Partialdruck des Kohlenoxyds direkt proportional ist. Genauer als mit den relativ stark streuenden Differenzquotienten kann dies durch Auftragen des $\log(CO)$ gegen die Zeit geprüft werden, denn wenn

$$-\frac{dp}{dt} = \kappa \cdot (CO),$$

so gilt wegen

$$CO = 2p - 2p_{\infty}$$

oder
$$\frac{dp}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d(CO)}{dt} :$$

$$\begin{aligned} \log(CO) &= \log(CO)_A - \frac{2\kappa}{2.30} t \\ &= \log(CO)_A - k' t. \end{aligned}$$

Abb. 2 zeigt solche Auftragungen einmal für sehr kleinen Druck und tiefe Temperatur (Versuch Nr. 31), einmal für hohen Druck und hohe

Temperatur (Versuch Nr. 24). Sie sind, wie auch in allen anderen, nicht wiedergegebenen Versuchen, gerade Linien.

Hieraus geht gleichzeitig hervor, daß das gebildete CO_2 keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit besitzt, denn da seine Konzentration gleich der des verschwundenen CO ist, gehören zu derselben CO -Konzentration bei hohen Anfangsdrucken hohe, bei niederen Anfangsdrucken kleine CO_2 -Konzentrationen, ohne daß diese Verschiedenheit die Konstanz oder den Wert von k' beeinflusste, wie Tabelle 2 zeigt.

Die Konstanten k'' aller brauchbaren Versuche sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Vers. Nr.	Temp. ° C	Anfangs- druck mm rund	k''	Symbol in Abb. 3
28	310	0'3	0'07	A
29	400		0'55	
27	303	1	0'025 ₃	+
25	310		0'017 ₇	
30	310		0'025 ₅	
31	310		0'023	
26	400		0'181	
8	280	5	0'018 ₉	O
9	310		0'028 ₈	
10	340		0'060 ₅	
11	370		0'098	
12	400		0'212	
13	430		0'268	
18	310	20	0'014	x
17	340		0'039	
16	370		0'091	
15	400		0'137	
14	430		0'238	
21	370	50	0'091 ₄	Δ
24	400		0'204	
34	340	150	0'027	□
35	340		0'061	

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k'' ist aus Abb. 3 zu ersehen, in der ihr Logarithmus gegen die reziproke absolute Temperatur aufgetragen ist. Wie man sieht, ist keine systematische Druckabhängigkeit vorhanden; nur die allerkleinsten Drücke, 0'3 mm, fallen heraus, jedoch wird hier bereits die freie Weglänge dem Drahtdurchmesser kommensurabel.

Mit der ARRHENIUSSchen Beziehung

$$k'' = k''_0 \cdot e^{-q_0/RT}$$

ergibt sich aus der wahrscheinlichsten Geraden der Abbildung eine scheinbare Aktivierungswärme $q_0 = 18 \text{ kcal}$, und $k''_0 = 10^5$.

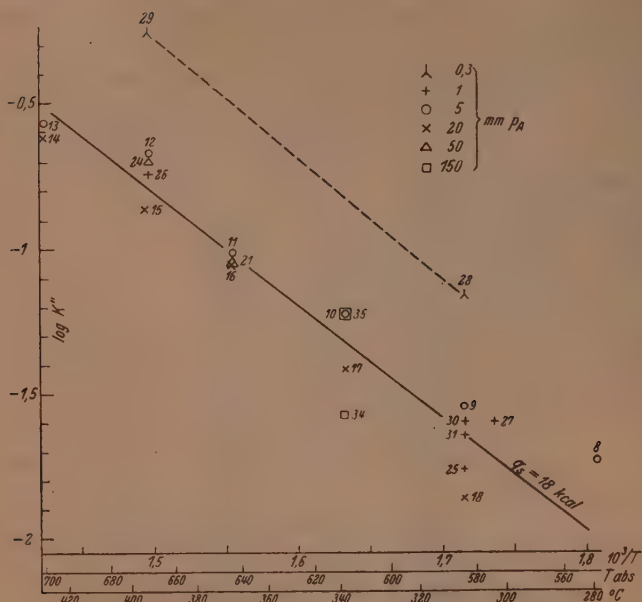


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit.

Besprechung der Ergebnisse.

Einleitung.

Wir fanden, daß die Oxydation des Kohlenoxyds an der Oberfläche von Kupferoxyd mit einer Geschwindigkeit erfolgt, die proportional der Konzentration des gasförmigen Kohlenoxyds und unabhängig von der des Sauerstoffs ist. Dies ist auf Grund der Ergebnisse unserer vorhergehenden Arbeiten verständlich, wonach die eigentlich zur Messung kommende Geschwindigkeit die des Überganges eines Sauerstoffatoms vom Kupferoxyd zum Kohlenoxyd ist. Es stimmt auch mit der Mehrzahl der loc. cit.¹⁾ von uns zitierten fremden Untersuchungen überein, wonach z. B. die „aktivierte Adsorption“ von

¹⁾ G.-M. SCHWAB und G. DRIKOS, Z. physik. Chem. (A) 185 (1940) 405; 186 (1940) 348.

Kohlenoxyd, die irreversibel zur Verdampfung von Kohlendioxyd führt, die Geschwindigkeit der Katalyse bestimmen soll.

Zur Deutung der ungebrochenen Konzentrationspotenz und des Auftretens einer Aktivierungswärme wird man daher im Rahmen des Üblichen annehmen:

1. Daß eine Adsorptionsschicht von Kohlenoxyd in der Oberfläche vorliegt, deren Flächendichte bei schwacher Adsorption und Fehlen von Verdrängungserscheinungen proportional dem Kohlenoxyddruck in der Gasphase ist. Die Adsorptionswärme heiße λ . Molekeln, die mindestens die Energie

$$q_s + \lambda = q$$

(„wahre“ Aktivierungswärme) besitzen, reagieren mit der Unterlage und verdampfen sofort als Kohlendioxyd.

Oder 2.: daß alle Kohlenoxydmolekeln, die auf die Oberfläche des Kupferoxyds stoßen und mindestens die Energie q_s mitbringen, aktiviert adsorbiert, d. h. in Dioxyd umgewandelt werden.

In beiden Auffassungen bedeutet q_s den Energieunterschied zwischen dem Durchschnitt der Gasmolekeln und dem aktivierten Zustand in der Oberfläche (aktivierten adsorbierten Zustand).

Welcher von beiden Auffassungen man den Vorzug gibt und ob eine von ihnen die Tatsachen quantitativ beschreiben kann, kann nicht entschieden werden, solange man sich auf die Feststellung der formalen Gesetze der Kinetik beschränkt. Die Situation ist hier ähnlich wie in der Kinetik homogener zusammengesetzter Reaktionen, besonders Kettenreaktionen. Dort können die bestimmten Geschwindigkeitsgleichungen zugeordneten Mechanismen erst als bewiesen gelten, seit zuerst BODENSTEIN und seine Mitarbeiter begonnen haben, für jeden Einzelschritt den von den Messungen geforderten absoluten Wert der Konstanten mit anderweitigen Erfahrungen oder theoretischen Ansätzen zu vergleichen. In ähnlicher Weise sollte auch bei der heterogenen Katalyse angefangen werden, die absoluten Werte der Reaktionsgeschwindigkeiten mit den verfügbaren theoretischen Ansätzen zu vergleichen, schon um im Einzelfall zu der einmal geäußerten¹⁾ und oft und gern zitierten Meinung Stellung zu nehmen, daß die heterogene Reaktionskinetik durch Transportvorgänge verschleiert sei. Ansätze in dieser Richtung hat schon LANGMUIR²⁾ gemacht.

¹⁾ W. FRANKENBURGER, Z. Elektrochem. 35 (1929) 278.
Lehrbuch der chemischen Physik, Leipzig 1932, S. 628ff.

²⁾ A. EUCKEN.

Eine solche Rückprüfung hat sich auf zwei Punkte zu beziehen. Einmal auf die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten k . Deren Werte müssen unter Berücksichtigung einer etwaigen Verteilung der Aktivierungsenergie auf verschiedene Freiheitsgrade verglichen werden: im Sinne der Auffassung 1 mit den Schwingungsfrequenzen des Adsorbats, im Sinne der Auffassung 2 mit den Wandstoßzahlen. Das letztere haben beispielsweise SCHWAB und PIETSCH¹⁾ schon 1926 an der thermischen Methanspaltung durchgeführt. Er-schwert werden solche Vergleiche durch die Unkenntnis der wahren und noch mehr der aktiven Oberfläche der Katalysatoren.

Andererseits hätte sich eine solche Absolutabschätzung auf die Adsorptionskoeffizienten b zu beziehen. Die Konstante b ist in der LANGMUIRSchen Adsorptionsisotherme

$$\sigma = \frac{bp}{1 + bp} \quad (1)$$

(σ relative Oberflächenbedeckung, p Gasdruck) definiert als der reziproke Wert des Druckes, bei dem die katalytisch wirksame Oberfläche halb gesättigt ist ($\sigma = 1/2$). Hier fallen also die Unbestimmtheiten dieser Oberfläche nicht ins Gewicht. Es sind zwei Fälle möglich: entweder ist b aus den reaktionskinetischen Daten bestimmbar, dann nämlich, wenn die scheinbare Reaktionsordnung gebrochen ist (vgl. SCHWAB²⁾). In einem solchen Falle haben beispielsweise SCHWAB und ZORN³⁾ durch Vergleich gemessener und theoretischer b -Werte entscheiden können, in welchen Fällen an Skelettkontakten die beobachteten Geschwindigkeiten echte Oberflächen-Reaktionsgeschwindigkeiten mit echten Adsorptionskoeffizienten b , in welchen Fällen sie Diffusionsgeschwindigkeiten mit Koeffizienten anderer Natur darstellen. Eine solche Entscheidung kann auf diesem Wege immer getroffen werden, wo Zweifel an der Natur gemessener b -Werte bestehen. Zweifel, die beispielsweise aus der formalen Ähnlichkeit der Adsorptionsgesetze mit den Gesetzen von Reaktionsfolgen entstehen können und entstanden sind (CHRISTIANSEN⁴⁾). Wir kommen hierauf unten quantitativ zurück.

Wenn (bei ungebrochener Reaktionsordnung, wie in unserem Falle) die Konstante b nicht kinetisch bestimmbar ist, muß ihr be-

¹⁾ G.-M. SCHWAB und E. PIETSCH, Z. physik. Chem. 121 (1926) 189. ²⁾ G.-M. SCHWAB, Ergebn. der exakten Naturwiss. 7 (1928) 276. ³⁾ G.-M. SCHWAB und H. ZORN, Z. physik. Chem. (B) 82 (1936) 169. ⁴⁾ J. A. CHRISTIANSEN, Z. physik. Chem., BODENSTEIN-Festband (1931) 69. J. A. CHRISTIANSEN und E. KNUTH, Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Math. fys. Medd. 18(1935) 12.

rechner Wert mit dem der Geschwindigkeitskonstante multipliziert und das Produkt mit der gemessenen Brnttokonstanten verglichen werden.

1. Annahme einer Adsorptionsschicht.

Empirisch finden wir, wenn P den Partialdruck des Kohlenoxyds (von nun ab in dyn. cm⁻²) bedeutet,

$$-\frac{d \log P}{dt} = k'' = k_0'' \cdot e^{-q_n/RT} \quad (2)$$

oder
$$-\frac{dP}{dt} = k'P = k_0' \cdot e^{-q_n/RT} \cdot P, \quad (3)$$

wobei die eingestrichenen Größen aus den zweigestrichenen durch Multiplikation mit dem Modulus 2'302 hervorgehen. Beim Vorliegen einer verdünnten Adsorptionsschicht, wie in unserem Falle:

$$\sigma = bP \quad (4)$$

und ihrer Abreaktion nach

$$-\frac{dP}{dt} = k\sigma \quad (5)$$

hat die Konstante die Bedeutung:

$$k' = kb, \quad (6)$$

und wegen

$$k = k_0 \cdot e^{-q/RT} \quad (7)$$

(q die „wahre“ Aktivierungswärme der adsorbierten Molekeln) und

$$b = b_0 \cdot e^{\lambda/RT} \quad (8)$$

gilt dann:

$$k' = k_0 b_0 \cdot e^{-(q-\lambda)/RT} = k_0 b_0 \cdot e^{-q_n/RT} \quad (9)$$

oder

$$k'_0 = k_0 b_0. \quad (10)$$

Da der Exponentialfaktor nur durch den gemessenen Temperaturkoeffizienten gegeben ist (Vorausbestimmungen von q sind ja nur ganz roh möglich¹⁾), bedeutet die Aufgabe der Absolutabschätzung von k' also die von k_0 und von b_0 , der „temperaturunabhängigen Faktoren“ der Oberflächenreaktion und der Adsorption.

a) Absolutberechnung des Adsorptionskoeffizienten.

α) Statistische Berechnung.

Nach dem BOLTZMANNschen Prinzip ist das Verhältnis der molaren Konzentrationen im Gas- und Adsorptionsraum

$$\frac{N_{\text{ads}}}{N_{\text{gas}}} = \delta w \cdot e^{\lambda/RT}, \quad (11)$$

¹⁾ Handbuch der Katalyse. Wien 1941. Bd. I, S. 214ff.

wo δ die Dicke des Adsorptionsraums und w das Verhältnis der a-priori-Wahrscheinlichkeiten der beiden Zustände (Freiheitsgrade!) ist. Man setzt diesen Faktor, da es nur auf die größenordnungsmäßige Berechnung ankommt, gleich Eins. Andererseits gilt im Adsorptionsraum die Definitionsgleichung

$$N_{\text{ads}} = \frac{\sigma \delta}{V_m}, \quad (12)$$

wo V_m die molare Raumerfüllung im adsorbierten Zustand ist, und im Gasraum die Gasgleichung:

$$N_{\text{gas}} = \frac{P}{RT}, \quad (13)$$

$$\text{also} \quad \frac{N_{\text{ads}}}{N_{\text{gas}}} = \frac{\delta RT}{V_m} \cdot \frac{\sigma}{P} = \frac{\delta RT}{V_m} \cdot b. \quad (14)$$

Dies ergibt zusammen mit (11):

$$b = \frac{V_m}{RT} \cdot e^{2/RT} \quad (15)$$

$$\text{oder} \quad b_0 = \frac{V_m}{RT}. \quad (16)$$

Diese Ableitung von (16) ist nicht neu¹⁾ und ist auch schon öfter zur Behandlung katalytischer Beobachtungen herangezogen worden²⁾. Wie man sieht, ist nach ihr der temperaturunabhängige Faktor nicht ganz invariant, jedoch ist seine Temperaturabhängigkeit für mäßige Bereiche neben der des Exponentialfaktors zu vernachlässigen. Für den Vergleich mit der Erfahrung, die sich meist über etwa 100° erstreckt, setzt man ein mittleres T in (16) ein. V_m wird gewöhnlich gleich dem Molarvolumen im flüssigen Zustand gesetzt, beträgt also für Kohlenoxyd 34.4 cm³ Mol⁻¹. Mit $R = 8.31 \cdot 10^7$ erg · Mol⁻¹ Grad⁻¹ erhalten wir für unsere Mitteltemperatur von 370° C $\approx 650^\circ$ abs.:

$$b_0 \text{ (statistisch)} = 6.4 \cdot 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{sec}^{-2} \text{ cm}^{-1} \quad (17)$$

oder in praktischen Druckeinheiten

$$b_0 \text{ (statistisch)} = 2.2 \cdot 10^{-7} (\text{mm Hg})^{-1}.$$

Die meisten Katalysen nun, für die b experimentell bestimmt worden ist, bewegen sich im Temperaturbereich um 300° bis 400° C, haben Adsorptionswärmen um 15 kcal und zeigen b -Werte von

¹⁾ H. DOHSE und H. MARK, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Leipzig 1933, III, 1, 1. G.-M. SCHWAB, Katalyse, Berlin 1931, S. 149f. E. HUCKEL, Adsorption und Kapillarkondensation, Leipzig 1928, S. 56f. ²⁾ G.-M. SCHWAB und H. ZORN, Z. physik. Chem. (B) 32 (1936) 169. G.-M. SCHWAB und F. LOBER, Z. physik. Chem. (A) 186 (1940) 321. E. CREMER, Z. physik. Chem. (B) 28 (1935) 383.

der Größenordnung von 10^{-2} (mm Hg) $^{-1}$ ¹⁾, was einem b_0 um 10^{-7} (mm Hg) $^{-1}$ entspricht, in Übereinstimmung mit der statistischen Theorie. In dieser Übereinstimmung ist der beste Beweis für die Realität der gemessenen Adsorptionskoeffizienten als solcher zu erblicken, ein besserer als jeder Vergleich mit immer sehr fragwürdigen direkten Adsorptionsmessungen an Bruttooberflächen. Der Verdacht, daß es sich um Koeffizienten anderer Natur handeln könnte (CHRISTIANSEN²⁾), kann also in einer Reihe von Einzelfällen durch eine solche Rückprüfung entkräftet werden.

Zuweilen³⁾ ist Gleichung (15) auch benutzt worden, um aus nur einem b -Wert, also ohne Kenntnis des Temperaturkoeffizienten, die Adsorptionswärme λ zu berechnen. Ein solches Verfahren setzt natürlich erhebliches Vertrauen zu der statistischen Ableitung voraus, und es wäre daher wünschenswert, die ganze Berechnung auf einem unabhängigen Wege nachprüfen zu können.

β) Kinetische Berechnung.

Eine solche Nachprüfung ergibt sich daraus, daß b als eine Gleichgewichtskonstante auch kinetisch definiert werden kann durch das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von Hin- und Rückreaktion, also von Adsorption und Desorption. Wir führen damit eine ähnliche Überlegung aus wie LANGMUIR⁴⁾, als er das Dampfdruckgleichgewicht mit der Verdampfungsgeschwindigkeit verknüpfte. Auch wir gehen aus von der HERTZ-KNUDSENSchen Gleichung für die in der Zeiteinheit beim Druck P auf 1 cm² Grenzfläche stoßende Masse von Molekeln des Molgewichts M :

$$\frac{dm}{dt} = P \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \quad (18)$$

und ersetzen darin die Masse durch die stoßende Molzahl $n = m/M$:

$$\frac{dn}{dt} = P \sqrt{\frac{1}{2\pi MRT}} \quad (19)$$

¹⁾ G.-M. SCHWAB und F. LOBER, Z. physik. Chem. (A) **186** (1940) 321. G.-M. SCHWAB und H. ZORN, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 169. G.-M. SCHWAB, R. STAEGE und H. H. v. BAUMBACH, Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 65; (B) **25** (1934) 418.

²⁾ J. A. CHRISTIANSEN, Z. physik. Chem., BODENSTEIN-Festband (1931) 69. J. A. CHRISTIANSEN und E. KNUTH, Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Math. fys. Medd. **13** (1935), 12.

³⁾ G.-M. SCHWAB und F. LOBER, Z. physik. Chem. (A) **186** (1940) 321. E. CREMER, Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 383.

⁴⁾ J. LANGMUIR, Physik. Z. **14** (1913) 1273. J. Frankl. Inst. **183** (1917) 101.

Diese Molzahl muß im Gleichgewicht gleich sein der Zahl Mole, die aus 1 cm^2 der Adsorptionsschicht der Sättigung σ in der Zeiteinheit verdampfen. Damit eine adsorbierte Molekel aus der Oberfläche verdampft, muß sie eine Schwingung senkrecht zur Oberfläche ausführen, der eine Energie mindestens vom Betrag der Adsorptionswärme λ innewohnt. Wenn die Frequenz der betreffenden Schwingung ν ist, erhalten wir für die relative Häufigkeit des Verlassens der Oberfläche:

$$-\frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma}{dt} = \nu \cdot e^{-\lambda/RT}. \quad (20)$$

Eine Adsorptionsdichte σ entspricht einer Molzahl

$$n = \frac{\sigma \delta}{V_m}, \quad (21), (12)$$

und aus (20) wird dann:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\nu \delta}{V_m} \cdot e^{-\lambda/RT} \cdot \sigma. \quad (22)$$

Dies ist gleich der Adsorptionsgeschwindigkeit (19) zu setzen, und wir erhalten:

$$b = \frac{\sigma}{P} = \frac{V_m \sqrt{\frac{1}{2\pi MRT}}}{\nu \delta} \cdot e^{\lambda/RT} \quad (23)$$

oder

$$b_0 = \frac{V_m}{\nu \delta \sqrt{2\pi MRT}}. \quad (24)$$

Zur zahlenmäßigen Auswertung setzen wir $\delta = 10^{-8} \text{ cm}$ und $\nu = 10^{13} \text{ sec}^{-1}$, wie es chemischen Valenzschwingungen entspricht. Mit diesen Werten erhalten wir:

$$b_0 (\text{kinetisch}) = 1.12 \cdot 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-2}. \quad (25)$$

Die zahlenmäßige Übereinstimmung mit der statistischen Berechnung (17) ist also so gut, wie man es für eine derartige Absolutabschätzung irgend erwarten kann. Hiermit ist aber der statistischen Abschätzung, die bisher allein gebräuchlich war, eine sehr starke Stütze erwachsen, und alle Schlüsse, die bisher aus ihr gezogen worden sind, darf man damit als gesichert ansehen, insbesondere auch die Adsorptionswärmen, die aus nur einem b und dem theoretischen b_0 errechnet worden sind.

γ) Vergleich beider Ableitungen.

Die Form der beiden Ausdrücke (16) und (24) ist recht verschieden, insbesondere auch die Temperaturabhängigkeit. Das liegt natürlich daran, daß in beiden Ableitungen verschiedene schwach temperaturabhängige Größen als konstant angenommen wurden, in (16) w , in (24) ν . Daß aber beide Vereinfachungen tragbar sind, geht daraus hervor, daß die Kombination beider Ausdrücke zu sinnvollen Ergebnissen führt.

Sie ergibt nämlich:

$$\nu = \frac{RT}{\delta \sqrt{2\pi M RT}} \quad (26)$$

oder

$$2\pi\nu = \sqrt{\frac{2\pi RT}{M \delta^2}} \quad (27)$$

Vergleichen wir diesen Ausdruck mit der Frequenzbeziehung des harmonischen Oszillators

$$2\pi\nu = \sqrt{\frac{D}{M}}, \quad (28)$$

so ergibt sich für D , die „Direktionskraft“ je Mol:

$$D = \frac{2\pi RT}{\delta^2} \quad (29)$$

und für die potentielle Energie bei der mittleren Amplitude x :

$$E_{\text{pot.}} = \int_0^x D x dx = \pi RT \frac{x^2}{\delta^2} \quad (30)$$

Andererseits ist für den harmonischen Oszillator

$$E_{\text{pot.}} = \frac{RT}{2}, \quad (31)$$

woraus folgen würde:

$$x = \frac{\delta}{\sqrt{2\pi}} = 0.4\delta. \quad (32)$$

Natürlich ist in Wahrheit x von der Temperatur abhängig, worin sich die oben erwähnten Vereinfachungen geltend machen, aber das rohe Ergebnis, daß die mittlere Amplitude von derselben Größenordnung, und zwar kleiner ist wie die Dicke des Adsorptionsraumes (maximale Amplitude), ist einigermaßen vernünftig und zeigt, daß unsere Vereinfachungen das Bild des adsorbierten Zustandes nicht stark verzerren.

b) Absolutberechnung der Geschwindigkeitskonstanten.

Nachdem der Faktor b_0 in (9) bzw. (10) bestimmt ist, muß noch k_0 berechnet werden. Dazu muß die absolute Geschwindigkeit der Abreaktion der Adsorptionsschicht umgewertet werden in Druckänderung. Zunächst ergibt sich die Druckänderung aus der Änderung der Molzahl dn/dt gemäß

$$-\frac{dP}{dt} = -\frac{dn}{dt} \cdot \frac{RT_0}{V}, \quad (33)$$

wo T_0 die mittlere Gastemperatur, V das Volumen des Reaktionsgefäßes bedeutet.

Andererseits ist die Molzahländerung mit der Abreaktion der Adsorptionsschicht $d\sigma/dt$ verknüpft durch (21) und durch die Größe F der gesamten Oberfläche:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{F\delta}{V_m} \frac{d\sigma}{dt} \quad (34)$$

Für die relative Häufigkeit der Abreaktion der Adsorptionsschicht setzen wir analog (20):

$$-\frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma}{dt} = \nu \cdot e^{-qRT}, \quad (35)$$

d. h. wir nehmen an, daß Schwingungen mit einer Energie $> q$ zum Übergang des Sauerstoffatoms führen. Da meist $q > \lambda$, ist (35) mit (20) nur verträglich, wenn der zur Oxydation führende Freiheitsgrad von dem zur Desorption führenden verschieden ist, was plausibel und modellmäßig in verschiedener Weise vorstellbar ist. Aus (33) bis (35) folgt:

$$-\frac{dP}{dt} = \frac{RT_0}{V} \cdot \frac{F\delta}{V_m} \cdot \nu \cdot e^{-q/RT} \cdot \sigma \quad (36)$$

und durch Vergleich mit (5) und (7) schließlich für den temperaturunabhängigen Faktor der Konstanten, die Druckänderung und Adsorptionsdichte verbindet (wahre Geschwindigkeitskonstante des Adsorbats):

$$k_0 = \frac{RT_0}{V} \cdot \frac{\nu\delta}{V_m} \cdot F \quad (37)$$

Setzen wir alle Werte ein wie oben und $T_0 = 300^\circ$ abs., $V = 1000 \text{ cm}^3$, so wird der Wert

$$k_0 = 0.73 \cdot 10^{11} F \quad (38)$$

c) Vergleich mit dem Experiment.

Multiplikation von k_0 aus (37) mit b_0 aus (24) (wir wählen zunächst den kinetischen Wert; über den statistischen siehe weiter unten) liefert uns gemäß (10) den temperaturunabhängigen Faktor k'_0 der Konstanten k' , die Druck und Druckänderung verbindet (scheinbare, gemessene Geschwindigkeitskonstante):

$$k'_0 = \frac{T_0}{V} \cdot F \cdot \sqrt{\frac{R}{2\pi MT}} \quad (39)$$

(Dabei sind die ν in (37) und (24) einander gleich gesetzt worden, obgleich sie verschiedenen Schwingungen angehören; für unsere nur größenordnungsmäßige Abschätzung ist dies zweifellos erlaubt.)

Einsetzen der Zahlenwerte (25) und (38). Multiplikation mit dem Modulus des Logarithmensystems und Umrechnung auf Minuten statt Sekunden ergibt schließlich für k''_0 , den temperaturunabhängigen Faktor der experimentellen Gleichung (2):

$$k''_0 = 60 \cdot 0.4343 \cdot 1.12 \cdot 10^{-10} \cdot 0.73 \cdot 10^{11} F = 213 F \quad (40)$$

Wir vergleichen jetzt den daraus mit der gemessenen scheinbaren Aktivierungswärme berechneten Wert von k'' bei $370^\circ \text{C} \approx 650^\circ$ abs. mit dem experimentellen, aus Abb. 3 zu entnehmenden:

$$213 F \cdot e^{-18000/650 R_{cal}} = 0.09$$

und bekommen:

$$F = 485 \quad (41)$$

oder mit dem statistischen b_0 aus (17):

$$F = 85. \quad (41)$$

Das unbekannte tertium comparationis, die wirksame Oberfläche des Katalysators, müßte also diesen Wert haben. Wir kommen darauf zurück.

2. Annahme der Umsetzung bei energiereichen Stößen.

Die Zahl der je Sekunde auf die Oberfläche stoßenden Mole ist durch (19) gegeben, ihre Umwertung in Druckänderung durch (33). Diese Stoßzahl, je Druckeinheit und für die wirksame Oberfläche genommen, stellt nach der jetzt zu behandelnden Annahme den temperaturunabhängigen Faktor k'_0 in (3) dar, denn als wahre Aktivierungswärme der Gasmolekeln ist hier die „scheinbare“ Aktivierungswärme q_s einzusetzen, die den Energieunterschied zwischen Gasmolekel und adsorbierter aktivierter Molekel angibt (siehe S. 243). Wir erhalten also:

$$k'_0 = \frac{T_0}{V} \cdot F \cdot \sqrt{\frac{R}{2\pi MT}}. \quad (42)$$

Man bemerkt, daß das genau der auf anderem Wege gewonnene Ausdruck (39) ist. Ebensowenig wie die formale Kinetik kann also die Betrachtung der Absolutgeschwindigkeit unterscheiden, ob eine katalytische Reaktion erster Ordnung über ein Adsorptionsgleichgewicht verläuft oder unmittelbar bei energiereichen Stößen. Dies ist kein Zufall. Für die Frage, wie oft eine stoßende Molekel den Durchschnitt der Gasmolekeln um den Betrag $q + \lambda$ übertrifft, ist es in der Tat belanglos, ob die übrigen, energiearmen Molekeln an der Oberfläche einige Zeit hängenbleiben, wie bei (39), oder sofort reflektiert werden, wie bei (42).

3. Wirksame Oberfläche und wirksame Freiheitsgrade.

Wenn Theorie und Experiment übereinstimmen sollen, muß, unabhängig von Annahme 1 oder 2, nach (41) die insgesamt wirksame Oberfläche unseres Katalysators $85 \cdot 485 \text{ cm}^2$, sagen wir also im Rahmen unserer Rechengenauigkeit 10^2 cm^2 betragen. Die geometrische Oberfläche des tragenden Platindrahtes (siehe S. 235) beträgt 0.7 cm^2 , die geometrische des aufgetragenen Kupferoxyds wird etwa 1 cm^2 betragen. Da es in Form feiner Körner vorliegt, dürfte es bestenfalls so rauh sein wie Platinmohr (O. ERBACHER¹⁾), also eine wahre Oberfläche von 10 bis höchstens 100 cm^2 haben. Die noch

¹⁾ O. ERBACHER, Z. physik. Chem. (A) **163** (1933) 231.

verbleibende Diskrepanz gegen (41) kann nur beseitigt werden, wenn man annimmt, daß die wirksame Energie auf mehr als zwei Quadrat-terme (mehr als eine Schwingung) verteilt sein kann. Mit der Gleichung von HINSHELWOOD:

$$\varepsilon = \frac{k'}{k'_0} = \left(\frac{q}{RT} \right)^{f-1} \cdot e^{-q/RT}, \quad (43)$$

in der f die Zahl der Freiheitsgrade bedeutet, die zur Reaktion beitragen, erhält man für verschiedene Annahmen über f die folgenden „Stoßausbeuten“ ε und daraus die folgenden Oberflächen F sowie die folgenden wahren Aktivierungswärmen des Gasmols, wenn der Temperaturkoeffizient bei 650° abs. der gemessene sein soll.

f	ε	F cm ²	q_{wahr} kcal
1	10^{-6}	485	18
2	$5 \cdot 10^{-6}$	89	19.3
3	$1.7 \cdot 10^{-5}$	29	20.6
4	$4 \cdot 10^{-5}$	12	21.9
5	$7.8 \cdot 10^{-5}$	6	23.2
6	$1.4 \cdot 10^{-4}$	3.5	24.5
7	$2.1 \cdot 10^{-4}$	2	25.8

Da es nicht wahrscheinlich ist, daß für die Aktivierung eines so einfachen Systems, wie es $\text{CuO} + \text{CO}$ darstellt, mehr als drei bis vier Freiheitsgrade beitragen, ist also sicher die wirksame Oberfläche größer als die geometrische und in der Größenordnung der geschätzten Aufrauung. Die wahre Aktivierungswärme liegt dann um 21 kcal. Für die Annahme, daß nur aktive Zentren im Betrage von 0.1 bis 1% der gesamten Oberfläche wirksam sind, wie es in vielen anderen Fällen durch Vergiftungsversuche gezeigt wurde, ist hier also kein Raum; jede Stelle der Kupferoxydoberfläche kann durch genügend energiereiche Kohlenoxydmolekeln reduziert werden und damit die Verbrennung katalysieren.

Piräus (Griechenland), Abteilung für Anorganische, Physikalische und Katalytische Chemie des Instituts für Chemie und Landwirtschaft
„Nikolaos Kanellopoulos“. Mai 1942.

Über geordnete Quellungszustände bei Nitrocellulose¹⁾.

Von

G. V. Schulz.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 3. 7. 42.)

Mißt man in Nitrocellulose—Aceton-Gemischen die Abhängigkeit der Quellungsentropie von der Konzentration, so zeigt sich, daß diese unterhalb eines Quellungsgrades von etwa 3 negative, oberhalb positive Werte annimmt. Dieses wird in Zusammenhang mit dem Ordnungszustand derartiger Zweistoffsysteme gebracht. Neuere Untersuchungen von KRATKY, SEKORA und TREER zeigen, daß gerade bis zu diesem Quellungsgrad eine gittermäßige Ordnung der beiden Komponenten vorliegt, die dann bei höheren Quellungsgraden verlorengeht. Auf Grund dieser beiden Befunde ergibt sich ein klarer Zusammenhang zwischen den thermodynamischen und morphologischen Eigenschaften des Quellungsvorgangs.

In einer früheren Arbeit²⁾ wurden die thermodynamischen Eigenschaften des Systems Aceton—Nitrocellulose durch Messung des Dampfdruckes und des osmotischen Druckes sowie der Temperaturabhängigkeit dieser Größen in einem weiten Konzentrationsgebiet untersucht. Es ergaben sich dabei die in der Abbildung dargestellten Verhältnisse.

Variiert man die Nitrocellulosekonzentration zwischen 0.1 und etwa 70 Gew.-%, so kann man zunächst zwei Hauptbereiche unterscheiden, den Bereich der Lösung (A) und den Bereich der Quellung (B). Im (A)-Bereich sind die drei thermodynamischen Größen, die durch die Gleichung

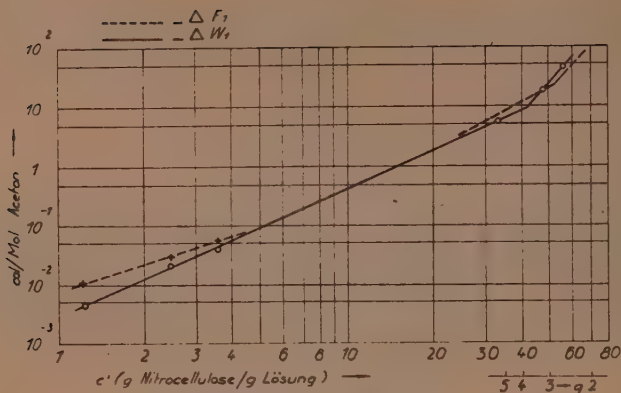
$$\Delta F_1 = \Delta w_1 - T \Delta s_1 \quad (1)$$

verbunden sind, ungefähr in der gleichen Größenordnung, und das thermodynamische Verhalten des Systems ist durch die differentiale Verdünnungswärme $-\Delta w_1$ und die differentiale Verdünnungsentropie Δs_1 zu etwa gleichen Anteilen bestimmt. Ferner gehorcht in diesem Bereich die Verdünnungsentropie mit guter Näherung dem für ideale verdünnte Lösungen geltenden Ausdruck

$$\Delta s_1 = -R \ln (1 - N_2), \quad (2)$$

worin N_2 der Molenbruch der Nitrocellulose ist.

1) Über die Löslichkeit makromolekularer Stoffe X. IX. Mitteilung: Z. physik. Chem. (B) 46 (1940) 137. 2) G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (A) 184 (1939) 1.



Thermodynamische Größen von Aceton—Nitrocellulose-Lösungen.

Bei höheren Konzentrationen (B-Bereich) tritt der Einfluß des Entropiegliedes in Gleichung (1) sehr stark zurück, so daß der Hauptanteil der differentialen Quellungsarbeit (partielle freie Energie des Lösungsmittels) durch die differentiale Verdünnungswärme bestimmt wird. Hieraus war der Schluß zu ziehen, daß die Quellung der Nitrocellulose in Aceton überwiegend durch die Wirkung der zwischen den beiden Lösungskomponenten wirkenden zwischenmolekularen Kräfte hervorgerufen wird. Das geht auch daraus hervor, daß in diesem Gebiet der Dampfdruck (bzw. der Quellungsdruck) des Systems nur vom Massenverhältnis der beiden Komponenten, jedoch nicht vom Molekulargewicht der Nitrocellulose abhängt. Das System gehorcht hier mit ziemlich guter Näherung den Gesetzen der idealen konzentrierten Lösungen nach NERNST¹⁾.

Der Quellungsbereich zerfällt nun wieder in zwei Unterabschnitte (B_1 und B_2), in denen sich sämtliche drei thermodynamischen Größen charakteristisch unterscheiden. Die Funktionen, welche Quellungsarbeit $-\Delta F_1$ und Quellungswärme $-\Delta w_1$ in Abhängigkeit von der Konzentration wiedergeben, machen ungefähr bei der Konzentration $c' = 50$ einen Knick, und die Quellungsentropie geht hier von positiven zu negativen Werten über. Unterhalb dieser Konzentration findet

¹⁾ Vgl. auch R. FRICKE und J. LÜCKE, Z. Elektrochem. 35 (1929) 631; 36 (1930) 309. R. KATZ, Kolloid-Beih. 9 (1917) 116.

also die Aufnahme des Lösungsmittels unter Entropievermehrung, oberhalb unter Entropieverminderung statt. Die Verhältnisse werden durch die Abbildung sowie nachfolgende Tabelle veranschaulicht.

Thermodynamische Daten im System Aceton—Nitrocellulose.

c'	q	$-\Delta F_1$	$-\Delta w_1$	$T\Delta s_1$
33.5	5.0	6.63	.6	+ 0.6
47.7	3.2	20.9	.20	+ 0.9
55.1	2.7	38.4	.46	- 7.6

Hieraus mußte der Schluß gezogen werden, daß bei den höheren Nitrocellulosekonzentrationen die Quellung unter Erhöhung des Ordnungszustandes verläuft, daß das Aceton also an bestimmten Plätzen des Nitrocellulosegitters eingelagert wird. Diese Auffassung wurde durch röntgenographische Untersuchungen von HESS und TROGUS¹⁾ gestützt, in denen gezeigt worden war, daß Nitrocellulose und Aceton bei geringeren Quellungsgraden in Form einer Solvatverbindung ein gemeinsames Gitter aufbauen.

Der damals vertretene Gedankengang erhält neuerdings eine sehr schöne quantitative Bestätigung durch eine Arbeit von KRATKY, SEKORA und TREER²⁾. Diese Autoren fanden, daß noch bei verhältnismäßig hohen Quellungsgraden von Nitrocellulose in Aceton röntgenographisch faßbare Strukturen auftreten. Die Grenze, bis zu welcher noch Gitterstrukturen nachweisbar sind, liegt bei einem Quellungsgrad von etwa $q=3$. Hierbei bedeutet der Quellungsgrad q das Volumen, bis zu dem 1 cm³ der Nitrocellulose aufgequollen ist. Dieses ist der gleiche Quellungsgrad, bei dem sich auf thermodynamischem Wege der Übergang vom B_1 - in den B_2 -Bereich ergibt. Allerdings ist die Übereinstimmung nicht von vornherein zu erkennen, weil in meiner Arbeit ein anderer Konzentrationsmaßstab verwandt wurde. Jedoch ist aus der Konzentration c' der Quellungsgrad auf Grund der bekannten Dichten von Nitrocellulose (1.60) und Aceton (0.78) leicht zu berechnen³⁾. Es ergeben sich dann für ihn die Werte, die in dem zusätzlichen unteren Maßstab der Abbildung aufgetragen sind.

Aus der Abbildung erkennt man dann, daß der Übergang des B_1 - in den B_2 -Bereich bei dem Quellungsgrad $q=3$ liegt, in auffallend

¹⁾ K. HESS und K. TROGUS, Z. physik. Chem. (B) 5 (1929) 161; 7 (1930) 17.

²⁾ O. KRATKY, A. SEKORA und R. TREER, Holz als Roh- und Werkstoff 4 (1941) Heft 8.

³⁾ Es ist dabei angenommen, daß sich die Volumina der Komponenten additiv verhalten, was mit ausreichender Näherung zutrifft.

guter Übereinstimmung mit der Grenze, bis zu welcher KRATKY und Mitarbeiter gerade noch gittermäßige Strukturen nachweisen konnten.

Interessant ist es, daß die Grenze zwischen den beiden Bereichen, sich auch im mechanischen Verhalten zu äußern scheint. Die Sinterungspunkte umgefällter Nitrocellulosen liegen zufolge Tabelle 6 der früheren Arbeit genau bei dem gleichen Acetongehalt, bei dem der B_1 - in den B_2 -Bereich übergeht und die Gitterstruktur verlorengeht. Der Zusammenhalt in Gelen nicht umgefällter Nitrocellulosen bleibt allerdings bis zu einer höheren Acetonkonzentration erhalten. Die größere Resistenz der nativen Struktur hängt möglicherweise mit dem bei ihr noch vorhandenen „Langperiodengitter“ zusammen³⁾.

Auf Grund dieser Untersuchungen ergibt sich eine recht klare Vorstellung über die Natur des Quellungsvorganges. Bei verhältnismäßig geringer Menge des Quellmittels sind die Kräfte zwischen den Komponenten stark genug, um eine gegenseitige räumliche Festlegung in gittermäßig geordneten Lagen zu erzwingen. Tritt weiteres Lösungsmittel hinzu, so nimmt wegen der wachsenden Entfernung zwischen den beiden Komponenten sowie den Molekülen der Nitrocellulose die Bindungsenergie ab, und dadurch geht die feste Anordnung verloren. Jedoch auch in diesem ungeordneten Quellungszustand wird das gegenseitige Verhalten der Komponenten in erster Linie durch deren energetische Wechselwirkung bestimmt. Ein Ausdruck hierfür ist die Unabhängigkeit der Quellungsarbeit vom Molekulargewicht, die ungefähre Übereinstimmung von ΔF_1 und Δu_1 , sowie die Gültigkeit der FREUNDLICH-POSNJAKSchen Gleichung für den Quellungsdruck, wie in der früheren Arbeit ausgeführt wurde. Bei weiterer Verdünnung geht der Quellungszustand in den Lösungszustand über, was sich thermodynamisch in dem stärkeren Hervortreten der Verdünnungsentropie bemerkbar macht. Je stärker die Verdünnung ist, um so mehr gewinnt das Molekulargewicht des quellenden Stoffes Einfluß auf das thermodynamische Verhalten des Systems.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß sich die obigen Ausführungen nur auf die molekulare (intramicellare) Quellung beziehen, also auf solche Komponentenpaare, deren energetische Wechselwirkung groß genug ist, um das Herantreten der Quellungsmittelmoleküle an jedes Molekül des quellenden Stoffes unter Überwindung der Gitterkräfte zu gestatten. Bei der kapillaren (intermicellaren) Quellung liegen völlig andere Verhältnisse vor. Bei dieser kann das Quellmittel nicht in die kristallisierten Bereiche eindringen, so daß es sich hier mehr um eine Oberflächenerscheinung handelt.

³⁾ G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN. Z. physik. Chem. (B) 52 (1942) 22.

Über Ätzfiguren an *Al*-Kristalloberflächen. II.

Von

H. Mahl und I. N. Stranski.

(Mit 6 Abbildungen im Text.).

(Eingegangen am 9. 7. 42.)

Während bei der Ätzung von Aluminium mit wässriger oder alkoholischer HCl stets ein würfelförmiger Materialabbau erfolgt, erscheint bei der Ätzung in trockenem Salzsäuregasstrom der Oktaeder in Kombination mit dem Würfel, im Einklang mit den Forderungen der Theorie.

Kürzlich wurde über übermikroskopische Untersuchungen an tiefgeätzttem rekristallisiertem Aluminium berichtet¹⁾. Die Ätzungen waren unter anderem mit wässriger und alkoholischer HCl bzw. $HCl + HF$ -Gemischen durchgeführt worden. Die theoretische Deutung des bei diesen Ätzungen beobachteten würfelförmigen Materialaufbaues führte zu dem Schluß, daß hier die Ätzfiguren nicht durch Reagieren des Ätzmittels mit dem *Al*-Kristall entstehen, sondern durch Auflösung eines Reaktionsproduktes. Als Reaktionsprodukt wurde ein Oberflächenoxyd vom Kochsalztyp angenommen. Im Zusammenhang mit dieser Auffassung ergaben sich folgende Richtlinien für die weitere experimentelle Forschung. Wenn die würfelförmige Materialauflösung beim *Al* durch eine Oxydschicht bedingt ist, dann müßten bei einer Ätzung mit sauerstofffreier HCl Ätzfiguren auftreten, wie sie die Theorie für die Auflösung eines kubisch flächenzentrierten nichtpolaren Kristalls erfordert: also in erster Linie Oktaeder und Würfel.

Eine Möglichkeit zur Prüfung dieser Folgerung ergab sich durch eine Ätzung mit trockenem HCl -Gas bei erhöhter Temperatur. Wegen der großen Flüchtigkeit des bei erhöhter Temperatur entstehenden $AlCl_3$ ist die Bildung einer Oberflächenschicht durch das Reaktionsprodukt unwahrscheinlich. Über die in dieser Richtung durchgeführten Versuche an rekristallisierten Reinst-*Al*-Folien (99.99% *Al*) sei im folgenden berichtet.

¹⁾ H. MAHL und I. N. STRANSKI, Z. physik. Chem. (B) 51 (1942) 319. Vgl. auch I. N. STRANSKI, Ber. deutsch. chem. Ges. (A) 75 (1942) 105.

Arbeitsweise.

Bekanntlich reagiert Al oberhalb $250^{\circ}C$ lebhaft mit trockenem HCl -Gas unter Bildung von $AlCl_3$ und Wasserstoff. Das Al -Chlorid, dessen Dampfdruck beispielsweise bei $200^{\circ}C$ bereits größer als 1000 mm Hg ist, dampft dabei ab. Diese Reaktion wird in der Chemie einerseits vielfach zur Reinstherstellung von $AlCl_3$ benutzt¹⁾, andererseits ist sie auch zur Isolation von Oxydfilmen benutzt worden²⁾, die in dem HCl -Gas nicht angegriffen werden. Über eigentliche Ätzungen mit HCl -Gas und einer Untersuchung der Ätzungsfiguren ist unseres Wissens noch nichts bekannt geworden.

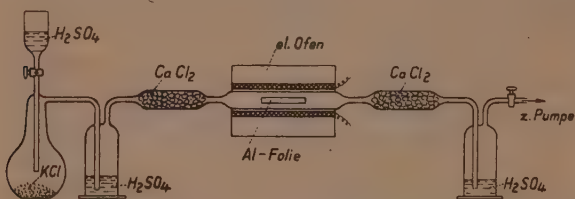


Abb. 1. Versuchsanordnung zur Ätzung der Al -Folie in trockenem HCl -Gasstrom bei erhöhter Temperatur (schematisch).

Zur Durchführung der HCl -Gasätzung benutzen wir die in Abb. 1 schematisch dargestellte Versuchseinrichtung. Das HCl -Gas wurde hierbei durch Einwirkung von konzentrierter H_2SO_4 auf KCl gewonnen. Nach Trocknung in konzentrierter H_2SO_4 und $CaCl_2$ konnte das HCl -Gas mit dem Al (Reinst- Al -Folie) in einem heizbaren Glasrohr reagieren. Zur Vermeidung einer zu stürmischen Reaktion arbeiten wir bei Unterdruck (etwa 100 mm Hg), wobei mit einer Wasserstrahlpumpe ebenfalls über Trockengefäße abgesaugt wurde. Vor der Einleitung des HCl -Gases war die Apparatur evakuiert worden. Als Reaktionstemperatur wählten wir etwa $300^{\circ}C$. Der Dampfdruck des $AlCl_3$ ist hierbei, wie bereits erwähnt, so groß, daß die Bildung einer Oberflächenschicht von $AlCl_3$ auf dem Al nicht zu erwarten ist³⁾.

¹⁾ Vgl. auch Gmelin, Teil 35, Aluminium (B), S. 164. ²⁾ Vgl. z. B. H. Sutton und J. W. W. Willstrop, J. Inst. Metals 38 (1927) 259. ³⁾ Nach Landolt-Börnstein (3. Teil, 1936, S. 2438) ist der Dampfdruck des $AlCl_3$ für $209^{\circ}C$ bereits 2401 mm Hg . Extrapoliert man auf $300^{\circ}C$, so ergibt sich ein Dampfdruck in der Größenordnung 10^5 mm Hg .

Ergebnisse.

Während bei der Ätzung des *Al* in wässriger oder alkoholischer *HCl* stets ein Würfelrelief beobachtet wurde, ergab die *HCl*-Gas-Ätzung ein völlig anderes Bild. Wenn im ersten Fall das Ätzrelief meistens verhältnismäßig regelmäßig ist, so trifft das bei der *HCl*-Gas-Ätzung nicht mehr zu. An Stellen, an denen der Angriff besonders stark erfolgt war, wurde meist ein sehr unregelmäßiger Metallabbau gefunden, der in seiner groben Form aber doch kristallographische Gesetzmäßigkeit erkennen läßt (Abb. 2 und 3). Besonders auffällig ist dabei, daß

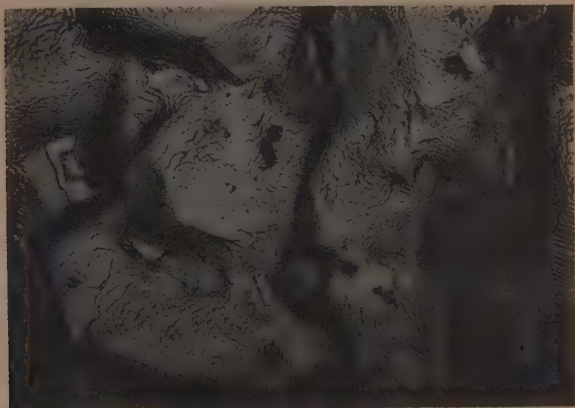


Abb. 2. Reinst-*Al* in trockenem Salzsäuregasstrom geätzt (stark angeätzte Stelle).
Vergr. 6000 : 1.

einzelne gleichgerichtete Flächen der relativ großen, mehrere Mikron ausgedehnten Polyeder relativ glatt erscheinen, während andere Flächen wiederum stark vergrößert sind. Bei den glatten Flächen handelt es sich offensichtlich um Würfel- und Oktaederflächen, während die Vergrößerungsstruktur, die in der Größenordnung $\frac{1}{10} \mu$ liegt, auf eine Mischung von Oktaeder- und Würfelflächen zurückzuführen ist, wie an den unter einem Winkel von 90° und 45° verlaufenden Ätzspuren zu ersehen ist. Als weitere charakteristische Merkmale des in Abb. 2 wiedergegebenen Oberflächentyps ist noch festzustellen, daß ein Teil der Polyeder eine relativ scharfe Kantenbegrenzung auf-

weisen, während auf andere der Übergang der verschiedenen Polyederflächen ein allmählicher ist. Besonders deutlich ist eine solche Abrundung der Polyederkanten auf der in Abb. 3 wiedergegebenen Ätzfigur zu ersehen. Vermutlich handelt es sich hier entsprechend der Theorie¹⁾ um eine Konvexfigur, während die scharfkantigen Polyeder als Konkavfiguren zu deuten sind.

Wenn bei den beiden (Abb. 2 und 3) betrachteten Bildern von stark angeätzten Stellen die eingangs erwähnte Oktaederbildung noch relativ verdeckt zum Ausdruck kommt, so werden die Ver-

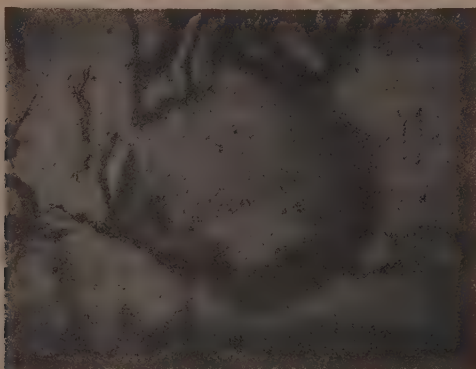


Abb. 3. Wie Abb. 2. Vergr. 6000 : 1.

hältnisse sofort klarer, wenn wir Oberflächenbereiche betrachten, an denen erst eine schwache Anätzung eingetreten war. Wir beobachten hier häufiger Ätzgruben in Form regelmäßiger Oktaederpyramiden, besonders wenn sie von glatten Oberflächenbereichen ausgehen (Abb. 4). Daß es sich um echte von 111-Ebenen gebildete Oktaeder handelt, ist besonders deutlich an der Abb. 5 zu erkennen, bei der an den quadratischen Ätzfiguren des linken glatten Oberflächenbereiches die Würfellage des *Al*-Kristalls besonders deutlich zu erkennen ist. Das Basisquadrat der Pyramide liegt 45° zu den Ätzfiguren der Würfelebene verkantet. Bemerkenswert ist noch, daß die Oktaederpyramidenecken durchwegs durch Würfelebenen abgestumpft sind,

¹⁾ H. MAHL und I. N. STRANSKI, Z. physik. Chem. (B) 51 (1942) 319. Vgl. auch I. N. STRANSKI, Ber. dtsh. chem. Ges. (A) 75 (1942) 105.

wie es auch die Theorie verlangt, denn 111 und 001 gehören zur Gleichgewichtsform, wenn allein erstnächste Nachbarn wirken.

Außer den auf beiden Bildern (Abb. 4 und 5) wiedergegebenen verhältnismäßig regelmäßig ausgebildeten Oktaederpyramiden wurden **mehrfach** auch pyramidenförmige Ätzgruben beobachtet, die wie



Abb. 4. Reinst-*Al* in trockenem *HCl*-Gasstrom geätzt (schwach geätzte Stelle).
Vergr. 6000 : 1.

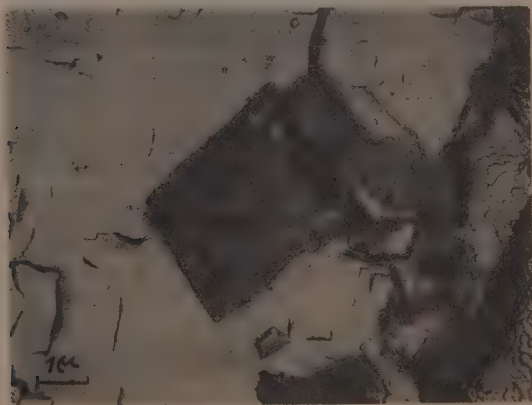


Abb. 5. Wie Abb. 4. Vergr. 9000 : 1.

Abb. 6 viele würfelförmige erkerähnliche Auswüchse zeigten. Diese charakteristische Durchsetzung der Oktaederflächen mit Würfelflächen tritt besonders bei relativ großen Ätzgruben auf¹⁾ und weist auf Störungen (durchgehende Oxyd-Würfelnetzebenen) im Kristallaufbau des Aluminiums hin.

Zusammenfassend können wir also feststellen: Bei der Ätzung von *Al* in trockenem *HCl*-Gas bei erhöhter Temperatur werden im Gegensatz zur Ätzung in wässriger oder alkoholischer *HCl* in erster Linie Oktaeder-

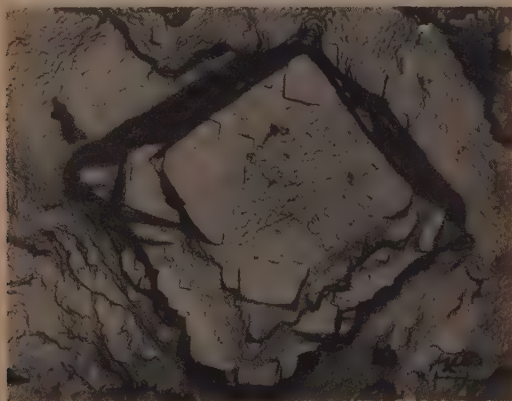


Abb. 6. Reinst-*Al* in trockenem *HCl*-Gasstrom geätzt (man beachte die charakteristische Durchsetzung der Oktaederflächen mit Würfelflächen). Vergr. 5500 : 1.

und Würfelflächen freigelegt, wobei die Oktaederflächen oft in charakteristischer Weise besonders bei stärkerer Anätzung von weiteren Würfelflächen durchsetzt sein können. Die im I. Teil ausgesprochene Vermutung hat durch diesen Befund eine volle Bestätigung erfahren.

Der eine von uns (STRANSKI) möchte auch an dieser Stelle seinen Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die gewährte Unterstützung aussprechen.

¹⁾ An derartig großen Ätzfiguren konnte durch lichtmikroskopische Vergleichsbeobachtungen unmittelbar festgestellt werden, daß es sich hier tatsächlich um eine Konkavfigur handelt.

Aus dem Forschungs-Institut der AEG. Berlin und dem Physikalisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule und der Universität Breslau.

Über die Fluoreszenz vielatomiger Moleküle.

Von

G. Kortüm und B. Finckh.

(Mit 9 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 25. 7. 42.)

Mit Hilfe der früher beschriebenen Methode¹⁾ zur Aufnahme quantitativer Fluoreszenzspektren, die auch bezüglich der Intensitäten miteinander vergleichbar sind, werden die molaren Fluoreszenzspektren des Anthracens im Dampf, im Kristall und in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen und den entsprechenden Absorptionsspektren gegenübergestellt. Ferner wird die Konzentrationsauslöschung der Fluoreszenz in verschiedenen Lösungsmitteln und ihre Temperaturabhängigkeit untersucht. Die Ergebnisse werden an Hand der zahlreichen für die Besonderheiten der Fluoreszenz vielatomiger Moleküle aufgestellten Theorien diskutiert.

1. Problemstellung.

Die Fluoreszenz vielatomiger Moleküle bietet auch unter den einfachsten Bedingungen (z. B. in hochverdünnten Lösungen oder im Dampfzustand) eine Reihe ungelöster Probleme, die sich teils aus uneinheitlichen oder einander widersprechenden Meßergebnissen, teils aus den Schwierigkeiten ergeben, die einer befriedigenden Interpretation der gefundenen Tatsachen entgegenstehen.

Hierher gehört zunächst die Frage, wodurch überhaupt die Fluoreszenzfähigkeit eines Moleküls bedingt ist, weswegen also z. B. das dem Fluorescein so ähnlich gebaute Phenolphthalein gewöhnlich keine Fluoreszenz zeigt, weswegen die Fluoreszenz so häufig an den ionisierten Zustand gebunden ist, so daß man sie direkt zur Bestimmung von Dissoziationsgraden benutzen kann²⁾, mit anderen Worten: das Problem des Zusammenhangs zwischen Fluoreszenzfähigkeit und chemischer Konstitution. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, diesen Zusammenhang aufzufinden, ohne daß sie zu einer allgemein brauchbaren Lösung des Problems geführt hätten. So ist z. B. aus der Tatsache, daß die Fluoreszenz häufig an Farbstoffe gebunden ist, geschlossen worden³⁾, daß die langwelliger Absorption entsprechende geringe Elektronenanregungsenergie nicht für die Akti-

¹⁾ G. KORTÜM und B. FINCKH, *Spektrochimica Acta* **2** (1941) 137. ²⁾ Vgl. z. B. J. EISENBRAND, *Z. physik. Chem. (A)* **144** (1929) 441. ³⁾ J. FRANCK und H. LEVI, *Z. physik. Chem. (B)* **27** (1934) 409.

vierung chemischer, zur Auslöschung führender Reaktionen ausreiche, so daß sie zwangsläufig als Fluoreszenz in Erscheinung treten müsse. Demgegenüber ist darauf hinzuweisen¹⁾, daß auch bei Anregung der gleichen Farbstoffe in ihren kürzerwelligen Banden starke Fluoreszenz auftritt und daß andererseits gerade die einfachen aromatischen Kohlenwasserstoffe, deren Absorptionsbanden weit im Ultraviolett liegen, eine kräftige Fluoreszenz zeigen. Auch die häufig als Grund für das Auftreten von Fluoreszenz angeführte Voraussetzung, daß eine besonders geschützte Lage des angeregten Elektrons innerhalb des Atoms bzw. Moleküls notwendig sei, trifft wohl für den Fall der seltenen Erden zu, bei denen für die Fluoreszenz Elektronenübergänge in den inneren Zwischenschalen verantwortlich gemacht werden. Sie kann aber nicht als alleiniger Grund für die Fluoreszenzfähigkeit von Molekülen angesehen werden, denn ein so geschützter Elektronenübergang sollte durch relativ schmale Absorptionsbanden gekennzeichnet sein, während zahlreiche Stoffe mit breiten Absorptionsbanden trotzdem fluoreszenzfähig sind.

In neuerer Zeit haben G. N. LEWIS und M. CALVIN²⁾ dieses Problem wieder aufgegriffen. Sie nehmen an, daß beim Fehlen der Fluoreszenz die Elektronenanregungsenergie sehr rasch, d. h. innerhalb der normalen Lebensdauer des angeregten Zustandes, in innere Atom-schwingungen des Moleküls übergeht und so in Wärme übergeführt wird. Diese Energieübertragung soll an drei Bedingungen geknüpft sein: 1. Das Molekül muß einen Substituenten besitzen, der kleine Schwingungsenergien aufnehmen kann, der also große Masse bzw. schwache Bindungskräfte besitzt. 2. Der Substituent muß einen Teil eines gemeinsamen Resonanzsystems (*p*-Elektronenwolke) bilden. 3. Die Bewegungsrichtung der (klassisch gedachten) Elektronenschwingung muß eine Komponente in Richtung der Schwingungsmöglichkeiten der Atomgruppe besitzen. Diese als „loose bolt“-Effekt bezeichnete Wirkungsweise eines Substituenten bedeutet demnach eine beträchtliche Herabsetzung der Lebensdauer des angeregten Zustandes, so daß die Energieunschärfe des Elektronensprungs größer werden muß. Es ist deshalb zu erwarten, daß mit der Unterbindung der Fluoreszenz eine Verschmierung der Feinstruktur der Absorptionsbanden Hand in Hand geht. Mit Hilfe dieses loose bolt-Effekts läßt sich z. B. die Beobachtung deuten, daß die Fluoreszenz sowohl wie

¹⁾ P. PRINGSHEIM, Trans. Faraday Soc. 35 (1939) 28.
und M. CALVIN, Chem. Rev. 25 (1939) 273.

²⁾ G. N. LEWIS

die Schwingungsstruktur der Absorption des Benzols durch Einführung gewisser Substituenten mehr oder weniger vollständig verschwindet¹⁾.

Ein weiteres Problem in der Fluoreszenz vielatomiger Moleküle bildet das Fehlen der Emission im kurzwelligen Absorptionsgebiet. Im Gegensatz zur Resonanzfluoreszenz einfacher zweiatomiger Moleküle bei niedrigen Drucken beobachtet man bei vielatomigen Molekülen fast stets, daß Absorptions- und Fluoreszenzbanden sich nicht oder nur wenig überdecken und sich wie Bild und Spiegelbild verhalten, wobei die Fluoreszenzbande stets bei längeren Wellen liegt. Bei Lösungen und festen Stoffen ist außerdem Lage und Form der Fluoreszenzbanden unabhängig von der Wellenlänge des erregenden Primärlichtes, also unabhängig davon, in welcher Absorptionsbande des Moleküls angeregt wird²⁾. Diese Beobachtungen führten zu der Vorstellung³⁾, daß sich auch im angeregten Zustand ebenso wie im Grundzustand durch Zusammenstöße die der Temperatur entsprechende wahrscheinlichste Verteilung der Moleküle auf die verschiedenen Schwingungsterme einstellt, bevor Fluoreszenz stattfindet, daß also auch bei der Emission der Elektronenübergang praktisch stets vom untersten Schwingungsniveau des angeregten Zustandes aus auf die verschiedenen Schwingungsniveaus des Grundzustandes stattfindet und daß Übergänge aus den höheren Niveaus des angeregten Zustandes eine vernachlässigbar kleine Intensität besitzen (vgl. die schematische Abb. 1). Der Abstand der Schwingungsbanden des Fluoreszenzspektrums ergibt demnach direkt die Schwingungsterme des Grundzustandes, und die Spiegelsymmetrie von Fluoreszenz und Absorption läßt sich dahin deuten, daß der $0'-0''$ -Übergang die Symmetrieachse beider Spektren bildet⁴⁾.

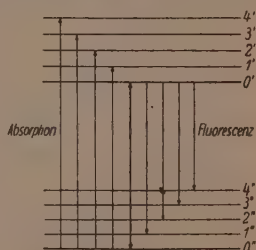


Abb. 1. Termschema eines vielatomigen Moleküls.

¹⁾ Dies trifft allerdings keineswegs immer zu. So zeigt z. B. Anilin eine beträchtliche Verschmierung der Absorptionsbanden, während die Fluoreszenz stärker ist als die des Benzols. Vgl. dazu A. TERENIN, A. VARTANIAN und B. NEPORENT, Trans. Faraday Soc. **35** (1939) 39. ²⁾ Über gelegentliche Ausnahmen von dieser Regel berichtet z. B. E. J. BOWEN, Trans. Faraday Soc. **35** (1939) 15. ³⁾ S. I. WAWILOW, Z. Physik **42** (1927) 311. ⁴⁾ W. L. LEWSCHIN, Acta phys. chim. USSR. **6** (1937) 213.

Die Schwierigkeit dieses Deutungsversuches besteht darin, daß man eine abnorm große Lebensdauer des angeregten Zustandes oder aber extrem große Wirkungsradien der stoßenden Moleküle annehmen muß, damit der Schwingungsenergieverlust auch bei kleinen Drucken erklärlich wird¹⁾. Letzteres erscheint nach Messungen über den Polarisationszustand des Fluoreszenzlichtes von Anthracendampf jedenfalls nicht ausgeschlossen²⁾. Als weitere Ursache für das Fehlen der Fluoreszenz im kurzwelligen Absorptionsgebiet käme eine Reabsorption des Fluoreszenzlichtes in Frage. Dann sollte jedoch eine Druckabhängigkeit der Bandenzahl und ihrer relativen Intensitäten beobachtet werden, die an Dämpfen von Anthracen, Naphthalin und Benzopyren (bei Drucken von 0.02 mm Hg an aufwärts) nicht gefunden werden konnte³⁾. Schließlich ist als Deutungsversuch noch eine Theorie von POLANYI und WIGNER³⁾ herangezogen worden²⁾. Der zur Erklärung monomolekularer Zerfallsreaktionen angenommene Vorgang, daß in einem Molekül mit sehr vielen Schwingungsfreiheitsgraden die Schwingungsenergie durch eine Art Schwebungsprozeß sich in einem einzigen Freiheitsgrad anhäufen kann, muß umkehrbar sein, d. h. wenn einem Molekül durch Strahlung eine verhältnismäßig große Schwingungsenergie in einem Freiheitsgrad zugeführt wird, so müßte diese sich sehr schnell auf die übrigen Freiheitsgrade der Schwingung verteilen und könnte so nicht mehr im Fluoreszenzlicht in Erscheinung treten⁴⁾.

In engem Zusammenhang mit der Einstellung des thermischen Gleichgewichts im angeregten Zustand des Moleküls vor dem Eintreten der Emission steht das Problem der Quantenausbeute der Fluoreszenz. Diese erreicht bei vielatomigen Molekülen nur selten den Wert 1, sondern ist in den meisten Fällen wesentlich kleiner. Das bedeutet, daß der größere Teil der angeregten Moleküle auch die Elektronenanregungsenergie abgibt, bevor Fluoreszenz eintreten kann, so daß man die Fälle, in denen überhaupt keine Fluoreszenz beobachtet wird, auch als Fluoreszenz mit der Quantenausbeute Null bezeichnen kann. Quantenausbeuten zwischen 0 und 1 werden aber auch dann

¹⁾ Tatsächlich kann in manchen Fällen, wie z. B. beim Benzol oder beim Anilin, bei genügend kleinen Drucken ($p < 10^{-2}$ mm) auch eine Resonanzfluoreszenz beobachtet werden. ²⁾ P. PRINGSHEIM, Ann. Acad. Sci. techn. Varsovie 5 (1938) 29.

³⁾ M. POLANYI und E. WIGNER, Z. physik. Chem. (A) 139 (1928) 439. ⁴⁾ Von diesem Gesichtspunkt aus wäre es allerdings nicht zu verstehen, daß bei genügend kleinen Drucken häufig doch ein Resonanzfluoreszenzspektrum beobachtet wird.

beobachtet, wenn die oben genannten Voraussetzungen nach LEWIS und CALVIN, die zu einer teilweisen Auslöschung führen könnten, nicht zutreffen. So zeigt z. B. Anthracen in den verschiedensten Lösungsmitteln bei genügender Verdünnung eine Fluoreszenzausbeute von etwa 0.2¹⁾, ohne daß hier ein Substituent vorhanden wäre, der die Elektronenanregungsenergie in Schwingungsenergie umwandeln könnte. Es muß hier also ein anderer Auslöschungsprozeß vorliegen, der in 80% der Fälle die Fluoreszenz unterbindet.

Auch hier stößt eine befriedigende Deutung auf beträchtliche Schwierigkeiten. Die gewöhnlich zur Erklärung der niedrigen Quantenausbeuten herangezogene Hypothese, daß die Anregungsenergie durch Stöße zweiter Art in Wärme umgewandelt werde, genügt nicht bei der Fluoreszenz in Lösungen, da hier die Moleküle sich gewissermaßen dauernd im Stoßzustand befinden, so daß überhaupt keine Fluoreszenz in Lösungen auftreten dürfte. Außerdem hat sich bei Untersuchungen an ein- und zweiatomigen Gasen gezeigt²⁾, daß ein direkter Übergang von Elektronenanregungsenergie in Rotations- oder Translationsenergie der Stoßpartner außerordentlich unwahrscheinlich ist und daß der Übergang in Schwingungsenergie nur unter speziellen, keineswegs immer gegebenen Bedingungen möglich ist. Aus dem gleichen Grunde findet auch Auslöschung durch zugesetzte Fremdstoffe gewöhnlich nur dann statt, wenn die Anregungsenergie als Ganzes für einen chemischen Prozeß bzw. eine Dissoziation oder ähnliche Vorgänge verbraucht werden kann. Wenn der fluoreszenzfähige Stoff daher z. B. in einem inerten Lösungsmittel gelöst ist, dessen Moleküle nicht reaktionsfähig sind und die Elektronenanregungsenergie nicht als Ganzes übernehmen können, wie dies etwa bei Kohlenwasserstoffen der Fall ist, so bleibt das Absinken der Fluoreszenzausbeute unter den Wert 1 unverständlich. Zur Behebung dieser Schwierigkeit ist in Erweiterung der oben genannten Vorstellungen von LEWIS und CALVIN in neuerer Zeit angenommen worden³⁾, daß die gesamte Anregungsenergie bei bestimmten, durch einen Schnittpunkt der Potentialkurven gekennzeichneten Zuständen vielatomiger Moleküle auch innerhalb des Moleküls selbst in Schwingungsenergie übergeführt

¹⁾ E. J. BOWEN und N. NORTON, Trans. Faraday Soc. **35** (1939) 44. ²⁾ Vgl. dazu J. FRANCK, Naturwiss. **14** (1926) 211; J. FRANCK und H. LEVI, a. a. O.; ferner J. FRANCK und A. EUCKEN, Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 460. ³⁾ Vgl. E. TELLER, J. physic. Chem. **41** (1937) 109; J. FRANCK und R. LIVINGSTON, J. chem. Physics **9** (1940) 184.

werden kann, die dann ihrerseits leicht durch Stöße als Wärme ausgetauscht werden bzw. zu Veränderungen des angeregten Moleküls führen soll; solche Veränderungen könnten etwa in der Bildung von Tautomeren oder von Diradikalen bestehen. Nach anderer Ansicht¹⁾ soll eine solche Umwandlung der Elektronenenergie in Schwingungsenergie auch bei Stößen zweiter Art möglich sein, wenn der Stoßpartner genügend viele Schwingungsfreiheitsgrade besitzt, wofür etwa die Beobachtung spricht²⁾, daß die Fluoreszenzlöschung von *Hg*-Dampf durch Kohlenwasserstoffe um so stärker ist, je höhere Glieder der homologen Reihe zur Verwendung kommen.

Ein besonderes Problem bildet schließlich die sogenannte „Konzentrationsauslöschung“ der Fluoreszenz, die bei Lösungen stets beobachtet wird und die darin besteht, daß die bei hochverdünnten Lösungen gemessene Fluoreszenzausbeute mit steigender Konzentration der Lösung weiterhin abnimmt und schließlich gegen Null geht. Da der Verlauf der Löschkurve die gleiche ist wie bei der Auslöschung durch Fremdstoffe und sich sogar quantitativ durch die gleiche Formel erfassen läßt³⁾, hat man zunächst versucht, beide Erscheinungen auf die gleiche Ursache zurückzuführen, ohne jedoch zu befriedigenden Ergebnissen zu gelangen. Während sich die Fluoreszenzlöschung durch Fremdstoffe mit großer Sicherheit auf chemische Reaktionen des angeregten Moleküls mit der Löschsubstanz zurückführen läßt, führt die Anwendung dieser Vorstellungen auf die Konzentrationsauslöschung zu Schwierigkeiten, denn der Austausch der Anregungsenergie zwischen gleichartigen Molekülen, auch wenn er in Form einer Energieresonanz mit ungewöhnlich großen Wirkungsquerschnitten erfolgt, kann letzten Endes nur zu einer Verlängerung der Gesamtlebensdauer des angeregten Zustandes führen, bildet jedoch gerade in Lösungen keine hinreichende Erklärung für den notwendigen Übergang der Anregungsenergie in kinetische Wärmebewegung lediglich infolge der Konzentrationserhöhung der Lösung.

Einen Deutungsversuch in anderer Richtung stellt die sogenannte Polymerisationstheorie⁴⁾ dar, nach welcher die Fluoreszenzauslöschung mit der auch durch die Veränderung der Absorption nach-

¹⁾ R. G. W. NORRISH, *Trans. Faraday Soc.* **35** (1939) 21. M. G. EVANS, *Trans. Faraday Soc.* **35** (1939) 59. ²⁾ J. R. BATES, *J. Amer. chem. Soc.* **52** (1930) 3825; **54** (1932) 569. ³⁾ F. PERRIN, *C. R. Acad. Sci. Paris* **178** (1924) 1978. ⁴⁾ W. L. LEWSCHIN, *Z. Physik* **72** (1931) 368, 382. A. W. BAXOW, *Z. physik. Chem. (A)* **163** (1933) 172.

gewiesenen¹⁾ Entstehung größerer Micellen der fluoreszenzfähigen Moleküle bzw. Ionen in Zusammenhang stehen soll. Es wird also angenommen, daß die Zusammenlagerung der Moleküle mit steigender Konzentration die Fluoreszenzausstrahlung verhindert in dem Sinne, daß die entstehenden polymeren Aggregate nicht mehr fluoreszenzfähig sind, ohne daß hierfür zunächst ein Grund angegeben werden kann. Allerdings bedeutet dies, worauf mehrfach hingewiesen wurde²⁾, keine Löschung im herkömmlichen Sinne, die immer mit einer beträchtlichen Verringerung der Lebensdauer des angeregten Zustandes verbunden ist³⁾, sondern lediglich eine Verringerung der Zahl der fluoreszenzfähigen Teilchen.

Zu einer anderen Auffassung über die Selbstausslöschung der Fluoreszenz infolge von Konzentrationserhöhung gelangt KAUTSKY⁴⁾ aus seinen Messungen über die sensibilisierte Photooxydation. Danach sind stark fluoreszierende, d. h. sehr verdünnte Lösungen keine guten Sensibilisatoren, sondern gerade die konzentrierteren, d. h. der Selbstausslöschung unterworfenen Lösungen erweisen sich häufig als wesentlich bessere Überträger der Lichtenergie. KAUTSKY schließt daraus, daß durch die Assoziation der fluoreszenzfähigen Moleküle die Anregungsdauer nicht im üblichen Sinne einer Auslöschung verkürzt, sondern im Gegenteil verlängert wird, und stützt diese Auffassung durch die Angabe, daß gelegentlich mit der Selbstausslöschung das Auftreten einer Phosphoreszenz gleicher Farbe mit einer Lebensdauer bis zu 10^{-2} Sekunden beobachtet wird. Diese Verlängerung der Lebensdauer des angeregten Zustandes begünstigt einerseits die Übertragung der Energie unter Photooxydation, soll aber andererseits die Quantenausbeute der Fluoreszenz verringern, weil die Wahrscheinlichkeit des Überganges der Anregungsenergie in kinetische Wärmebewegung der umgebenden Moleküle ebenfalls größer wird. Daß man eine Konzentrationsauslöschung gelegentlich auch dann beobachtet, wenn eine Assoziation der fluoreszenzfähigen Moleküle mittels anderer Methoden (z. B. Molekulargewichtsbestimmungen) noch nicht nachweisbar ist (z. B. bei Lösungen von Ruben in Benzol), sucht KAUTSKY dadurch zu deuten, daß er eine spezifische Wechselwirkung zwischen angeregten und unangeregten Molekülen annimmt, die zu einer Zusammenlagerung und

¹⁾ Vgl. z. B. G. KORTUM, Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 255. ²⁾ P. PRINGSHEIM, Trans. Faraday Soc. **35** (1939) 28. E. J. BOWEN, Trans. Faraday Soc. **35** (1938) 15. ³⁾ E. GAVIOLA, Z. Physik **42** (1927) 862. ⁴⁾ H. KAUTSKY, Biochem. Z. **291** (1937) 271; Trans. Faraday Soc. **35** (1939) 216.

damit in der angegebenen Weise zu einer Selbstauslöschung der Fluoreszenz führen soll. Die Häufigkeit dieser Zusammenlagerung und damit die Auslöschung muß dann ebenfalls mit der Konzentration zunehmen.

Will man auf diese zahlreichen ungelösten Probleme eingehen, so ist es notwendig, den Deutungsversuchen quantitative Messungen zugrunde zu legen, die auf einen gemeinsamen Bezugspunkt zurückgeführt sind, damit nicht nur die Lage der Fluoreszenzbanden verschiedener Stoffe oder des gleichen Stoffes unter verschiedenen Bedingungen erfaßt werden kann, sondern damit auch ihre Intensitäten miteinander vergleichbar werden. Zu diesem Zweck wurde das an anderer Stelle beschriebene¹⁾ quantitative photographische Meßverfahren entwickelt, über dessen Anwendung auf die Fluoreszenz des Anthracens im folgenden berichtet werden soll. Anthracen eignet sich für den Beginn derartiger systematischer Untersuchungen besonders, weil es gegenüber den fluoreszenzfähigen Farbstoffen den Vorteil besitzt, daß seine Fluoreszenzfähigkeit nicht vom Ionisationszustand abhängt und deshalb einschließlich der Konzentrationsabhängigkeit in den verschiedensten Lösungsmitteln untersucht werden kann. Anthracen fluoresciert außerdem sowohl in Lösung wie im Dampf- und im festen Zustand und ist häufig Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, so daß eine Menge vergleichbarer Messungen vorhanden ist. Das verwendete Präparat „für wissenschaftliche Zwecke“ wurde dreimal aus siedendem Äthanol umkristallisiert, es zeigte keine grüngelbe Fluoreszenz, was beweist, daß es naphthacenfrei war²⁾. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden sorgfältig gereinigt und auf Eigenfluoreszenz untersucht. Sie wurden zum Schluß der Reinigung im Stickstoffstrom destilliert und unter Stickstoff aufbewahrt, ebenso wurden die Lösungen unter Stickstoff hergestellt und in die Küvetten eingefüllt, da nach früheren Angaben³⁾ auch ein O_2 -Gehalt der Lösungen zur teilweisen Auslöschung der Fluoreszenz des Anthracens führt.

2. Absorption und Fluoreszenz des Anthracens in verschiedenen Aggregatzuständen.

Das Absorptionsspektrum des Anthracens, beschränkt auf den langwelligen Bandenzug zwischen 25000 und 35000 cm^{-1} , in dampf-

¹⁾ G. KORTÜM und B. FINCKH, *Spectrochimica Acta* **2** (1942) 137. ²⁾ K. S. KRISHNAN und P. K. PESHAN, *Acta phys. Pol.* **5** (1936) 289. ³⁾ E. J. BOWEN und A. NORTON, *Trans. Faraday Soc.* **35** (1939) 44.

förmigem und kristallisiertem Zustand sowie in Dioxanlösung zeigt Abb. 2¹⁾. Die Lage der beobachteten fünf bzw. sechs Hauptschwingungsbanden ist in der Reihenfolge Dampf, Lösung, Kristall jeweils um etwa 1000 cm^{-1} gegen lange Wellen verschoben, Intensität und Intensitätsverteilung ist in allen drei Zuständen etwa die gleiche. Die einzelnen Schwingungsbanden zeigen einen Abstand von etwa 1400 cm^{-1} , jede dieser Banden besitzt am kurzwelligen Abfall im Abstand von etwa 350 cm^{-1} noch eine schmale Teilbande, die am deutlichsten im Dampfspektrum ausgeprägt ist, wenn auch nur bei der

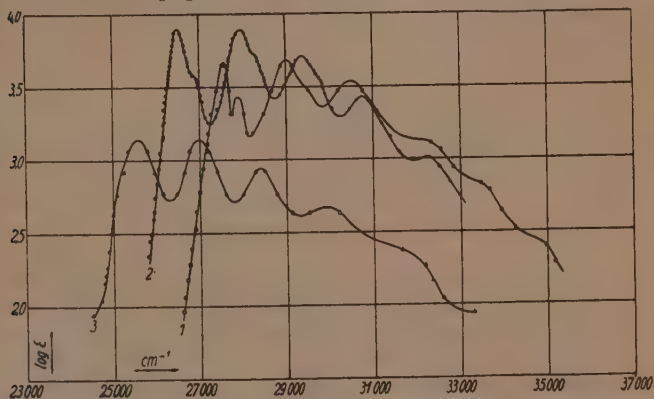


Abb. 2. Absorptionsspektrum des Anthracens in verschiedenen Aggregatzuständen.
1 Dampf. 2 Lösung in Dioxan. 3 Kristall.

längstwelligen Bande. In allen übrigen Banden macht sich die Nebenbande lediglich in einer Inflexion bzw. in einer Unsymmetrie der ver-

¹⁾ Aufgenommen nach der Poolschen Sektormethode (vgl. H. v. HALBAN, G. KORTÜM und B. SZIGETI, Z. Elektrochem. 42 (1936) 628) mit der H_2 -Punktlampe als Lichtquelle und dem großen Quarzspektrographen von FUESS. Für die Messungen an Kristall und Dampf blieben die Schichtdicken unverändert, dafür erfolgte die meßbare Lichtschwächung mit zehn verschiedenen Sektoren verschiedener Extinktion. Deshalb war es nicht möglich, die Meßpunkte so dicht zu legen wie bei der Aufnahme der Lösung. Die Struktur der Banden wurde jedoch außerdem durch die Photometerkurve kontrolliert. Der Kristallfilm wurde durch Schmelzen einiger Kriställchen zwischen zwei Quarzplatten erhalten, seine Dicke mit einem Zeißschen Dickenmesser bestimmt. Die Genauigkeit der Messungen beträgt für die Lösung 1%, für das Dampfspektrum etwa 2%, für das Kristallspektrum nicht mehr als 5%.

breiterten Hauptbande bemerkbar. Die Bandenabstände sind innerhalb der Fehlergrenze gleich und lassen sich durch die Formeln $r \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 26\,500 + 1430 \cdot n + 360 \cdot p$ für das Lösungsspektrum im Dioxan und $r = 27\,560 + 1430 \cdot n + 360 \cdot p$ für das Dampfspektrum wiedergeben, was bezüglich des Dampfspektrums gut mit früheren Ergebnissen übereinstimmt¹⁾).

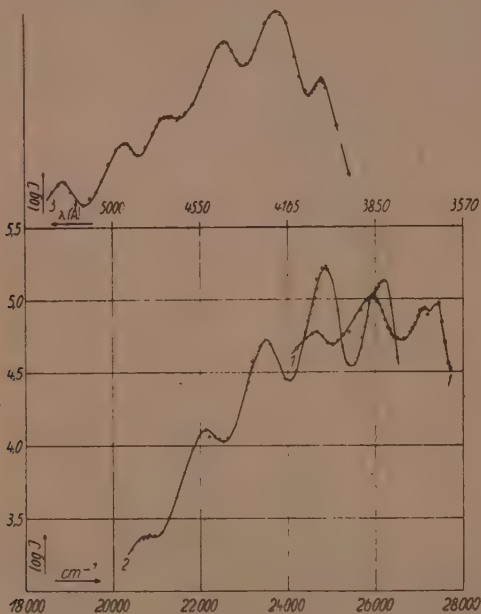


Abb. 3. Molare Fluoreszenzspektren des Anthracens.
1 Dampf, 2 Lösung in Dioxan, 3 Kristall.

Die Fluoreszenzspektren sind in Abb. 3 wiedergegeben²⁾. Im Dampfzustand bei 200° C ($p \approx 3 \text{ mm Hg}$) ließen sich drei Teilbanden

¹⁾ H. GÖFFERT, Z. wiss. Photogr. **34** (1935) 156. ²⁾ Die Spektren von Dampf und Lösungen sind auf den Bezugsstandard Chininsulfat in 1 mol. H_2SO_4 ($\log J_{\text{max}} - 2$) bezogen (vgl. dazu sowie zur Aufnahmemethodik G. KORTÜM und B. FINCKH, a. a. O.). Das Spektrum des Kristalls ließ sich nicht auf den gleichen Standard beziehen, weil sich keine genügend kleinen Schichtdicken herstellen

beobachten mit einem Abstand von etwa 1350 cm^{-1} , wobei die kürzestwellige Bande ein ausgeprägtes Doppelmaximum mit einem Teilbandenabstand von 250 cm^{-1} zeigt. Beim Lösungsspektrum in Dioxan wurden fünf Einzelbanden beobachtet, deren erste wieder doppelt ist, jedoch fallen auch die übrigen Banden gegen lange Wellen flacher ab, so daß die Unsymmetrie auch hier auf das Vorhandensein einer zweiten Schwingungsfrequenz hindeutet, was auch durch die Photometerkurve bestätigt wird. Die Bandenabstände sind innerhalb der Fehlergrenze die gleichen wie beim Dampfspektrum, so daß man die allgemeine Formel $\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)} = 27380 - 1350 \cdot n - 250 \cdot p$ für den Dampf bzw. $\nu = 26220 - 1350 \cdot n - 250 \cdot p$ für die Dioxanlösung aufstellen kann. Die Fluoreszenz des Kristalls zeigt dagegen keine Doppelmaxima, und die Bandenabstände schwanken zwischen 1100 und 1400 cm^{-1} . Die geringe Intensität des kürzestwelligen Maximums ist auf die beim Kristall ($c \approx 7\text{ Mol/l}$) auch mit auffallendem Licht unvermeidbare Reabsorption des Fluoreszenzlichtes zurückzuführen¹⁾. In einem Anthracen-Phenanthren-Mischkristall mit $c_{\text{Anthr.}} = 2 \cdot 10^{-5}\text{ Mol/l}$ tritt tatsächlich auch die Nebenbande in Form eines Doppelmaximums wieder hervor.

Die Spiegelsymmetrie von Absorptions- und Fluoreszenzspektrum ist für die Dioxanlösungen in Abb. 4 (S. 274) nochmals dargestellt. Im Dampfspektrum fallen die längstwellige Absorptionsbande und die kürzestwellige Fluoreszenzbande in ihrer Lage nahezu völlig zusammen; diese Bande muß daher dem $0' - 0''$ -Übergang zugeordnet werden und den Mittelpunkt der Spiegelsymmetrie bilden (vgl. Abb. 1). In Wirklichkeit existiert allerdings zwischen den beiden Maxima ein deutlicher Frequenzabstand von etwa 150 cm^{-1} , der in Lösung auf etwa 300 cm^{-1} (vgl. Abb. 4) und im Kristall sogar auf 750 cm^{-1} anwächst. Man hat versucht²⁾, diese Beobachtung dadurch zu deuten, daß das Anthracenmolekül bei der Elektronenanregung ein Dipolmoment erhält, dessen Wechselwirkung mit den Molekülen der Umgebung einen Energieverlust bedeutet, um welchen die $0' - 0''$ -Bande in Emission langwelliger sein müßte als in Absorption. Wenn dies zu-

ließen, mit denen gleichzeitig die Fluoreszenz des Chininsulfats in Lösung noch zu erfassen gewesen wäre. Da die Quantenausbeute der Kristallfluoreszenz größer ist als die der Lösungen, muß auch ihre Intensität größer sein als die von Lösung und Dampf.

¹⁾ Vgl. dazu G. KORTÜM und B. FINCKH, loc. cit.

²⁾ S. SAMBURSKY und

G. WOLFSOHN, Trans. Faraday Soc. **86** (1940) 427.

trifft, müßte man auch erwarten, daß mit abnehmendem Druck die $0'-0''$ -Bande gegen kürzere Wellen verschoben wird. Orientierende Messungen bei einem Dampfdruck von $p=0.03$ mm ließen allerdings keine meßbare Verschiebung der Fluoreszenzbande erkennen. Möglicherweise beruhen die erwähnten geringen Frequenzabstände daher auch auf einer Reabsorption des Fluoreszenzlichtes, die nach den früheren Messungen¹⁾ auch bei auffallender Primärstrahlung nicht vollständig zu vermeiden ist.

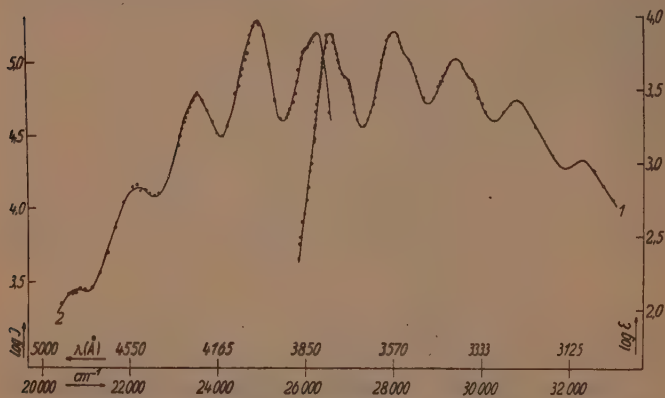


Abb. 4. Spiegelsymmetrie von Absorption und Fluoreszenz des Anthracens in Dioxanlösung.

Die Messungen bestätigen die schon hervorgehobene Erfahrungstatsache, daß bei vielatomigen Molekülen sich vor dem Einsetzen der Emission das thermische Gleichgewicht in den Kernschwingungen herstellt, was bei nicht sehr hoher Temperatur den nahezu ausschließlichen Übergang vom $0'$ -Schwingungsniveau aus bedeutet. Der mittlere Bandenabstand im Fluoreszenzspektrum von 1350 cm^{-1} , entsprechend einer Kernschwingungsfrequenz im Grundzustand, unterscheidet sich deutlich von dem entsprechenden mittleren Abstand im angeregten Zustand (1420 cm^{-1}). Er entspricht vermutlich der totalsymmetrischen Schwingung von 1400 cm^{-1} , die im RAMAN-Spektrum beobachtet wurde²⁾. Auch der mittlere Teilbandenabstand von 250

¹⁾ Vgl. G. KORTÜM und B. FINCKH, a. a. O.
Atti Accad. Lincei (6) 24 (1936) 368.

²⁾ R. MANZONI-ANSIDEI,

bzw. 360 cm^{-1} ist in Emission und Absorption deutlich verschieden, es besteht also keine vollständige Spiegelsymmetrie. Letzteres gilt in erhöhtem Maße für die Intensitätsverteilung der einzelnen Schwingungsbanden. Im Fluoreszenzspektrum fällt die Intensität gegenüber dem Absorptionsspektrum mit wachsender Ordnungsnummer der Schwingungsbande sehr viel rascher ab, wenn man die Übergangswahrscheinlichkeit der $0'-0''$ -Bande gleich setzt¹⁾.

3. Konzentrationsauslöschung der Anthracenfluoreszenz.

Die Fluoreszenzspektren in verschiedenen Lösungsmitteln (Dioxan, Methanol, Cyclohexan, Glycerin) stimmen bezüglich Lage und Intensität der Banden bei gleicher Konzentration weitgehend überein, wie aus Abb. 5 hervorgeht und auch durch frühere Messungen bestätigt wird²⁾. Die Polarität des Lösungsmittels hat demnach keinen bestimmenden Einfluß auf die Lage der Banden. Das gleiche gilt für die Konzentration; bei Erhöhung derselben ändert sich lediglich die Intensität bzw. die Intensitätsverteilung der Banden, während ihre Lage ungeändert bleibt.

Die Intensitätsabnahme der molaren Fluoreszenz mit zunehmender Konzentration läßt sich mit der entwickelten Methode gut verfolgen. In Abb. 6 ist das Fluoreszenzspektrum in Methanollösung bei verschiedenen

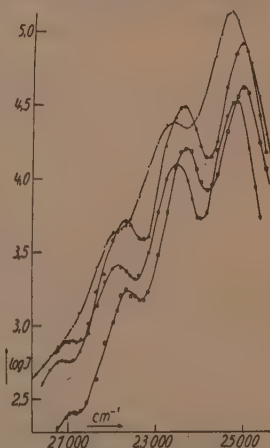


Abb. 5. Fluoreszenz des Anthracens in verschiedenen Lösungsmitteln bei angenähert gleicher Konzentration. \times in Glycerin ($c = 3.73 \cdot 10^{-4}$), Δ in Cyclohexan ($c = 9.86 \cdot 10^{-4}$), \circ in Dioxan ($c = 9.89 \cdot 10^{-4}$), \square in Methanol ($c = 9.38 \cdot 10^{-4}$).

¹⁾ Vgl. dazu P. PRINGSHEIM, Acta phys. Pol. 6 (1937) 158. Für derartige Vergleiche ist die Berücksichtigung der Plattenempfindlichkeit und der Gradation, d. h. die Aufnahme quantitativer Spektren besonders wichtig. ²⁾ Vgl. A. SCHISCHLOVSKY, C. R.

Acad. Sci. USSR. (N.-S.) 15 (1937) 29; P. PRINGSHEIM, Trans. Faraday Soc. 35 (1939) 28; G. B. BANERJEE und B. MISHRA, Z. Physik 106 (1937) 669; H. LEY und H. SPECKER, Z. wiss. Photogr. 38 (1939) 96; S. SAMBURSKY und G. WOLFSOHN, Trans. Faraday Soc. 36 (1940) 427.

Konzentrationen wiedergegeben¹⁾. Gemessen am Hauptmaximum fällt die Intensität in dem Konzentrationsbereich $8 \cdot 10^{-6} < c < 9 \cdot 10^{-4}$, also innerhalb von zwei Zehnerpotenzen der Konzentration um rund 86 %. Dieser Abfall erfolgt jedoch, wie der Vergleich der verschiedenen Teilmaxima zeigt, nicht für alle Banden gleichmäßig, sondern die

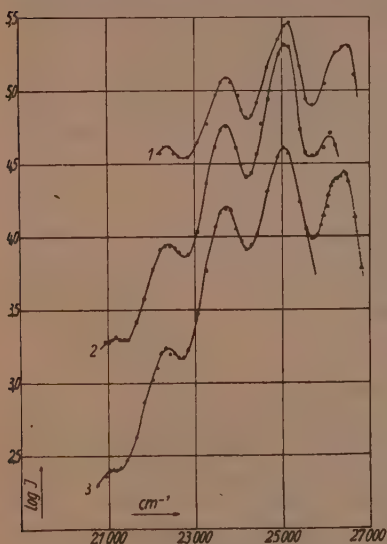


Abb. 6. Fluoreszenzspektrum des Anthracens in Methanol in Abhängigkeit von der Konzentration. 1 $c = 8,25 \cdot 10^{-6}$. 2 $c = 7,89 \cdot 10^{-5}$. 3 $c = 9,38 \cdot 10^{-4}$.

Intensitätsverteilung ändert sich ebenfalls mit der Konzentration. Diese Konzentrationsabhängigkeit der Intensitätsverteilung der einzelnen Schwingungsbanden ist in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden groß; sie ist in Dioxan am kleinsten, tritt aber in Cyclohexan und in Glycerin noch deutlicher hervor als in Methanol, so daß sich die Form des ganzen Spektrums mit der Konzentration ändert. Trägt man die Intensität des Hauptmaximums oder die von der Kurve eingeschlossene Fläche, also $\int J \cdot d\nu$, gegen die Konzentration auf, so ergibt sich die übliche, nach einer Gleichung der Form $J = J_0 \cdot e^{-k(c-c_0)}$ exponentiell abfallende Auslöschungskurve (vgl. Abb. 7).

Dieschon früher²⁾ hervor gehobene Tatsache, daß bei genügend kleinen Konzentrationen die Auslöschungskurven mit horizontaler Tangente in ein Gebiet „optischer Konstanz“ einlaufen, in dem eine Selbstauslöschung nicht mehr stattfindet, wird durch die Abb. 7 ebenfalls bestätigt. Hier ist der Zustand der fluoreszenzfähigen Mole-

¹⁾ Die Lageverschiebung der kürzestwelligen Bande bei der mittleren Konzentration beruht auf der Reabsorption des Fluoreszenzlichtes, da mit durchfallendem Licht gearbeitet wurde (vgl. dazu G. KORTÜM und B. FINCKH, a. a. O.).

²⁾ G. KORTÜM, Z. physik. Chem. (B) 40 (1938) 431.

küle also ausschließlich durch die Solvatationskräfte und nicht mehr durch die gegenseitige Wechselwirkung beherrscht. Die Existenz eines Gebietes optischer Konstanz bestätigt die Auffassung, daß es sich bei der Selbstauslöschung nur um eine spezifische Wechselwirkung zwischen den gelösten Molekülen selbst handeln kann, die sich am einfachsten durch eine mit zunehmender Konzentration wachsende Polymerisation deuten läßt. Ob diese Polymerisation von vornherein besteht oder erst unter der Einwirkung des Lichtes durch spezifische Anziehungskräfte zwischen angeregten und unangeregten Molekülen stattfindet, läßt sich aus den Fluoreszenzmessungen allein nicht entscheiden. Beide Ansichten sind vertreten worden. Als Beweis für die

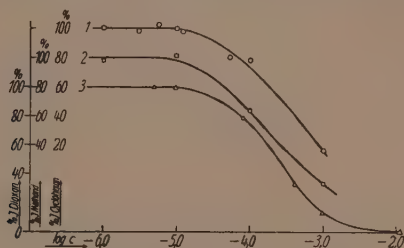


Abb. 7. Konzentrationsauslöschung der Anthracenfluoreszenz 1 in Cyclohexan, 2 in Methanol, 3 in Dioxan.

erstgenannte Anschauung hat LEWSCHIN die Beobachtung angeführt, daß der Beginn der Selbstauslöschung bei zahlreichen fluorescierenden Farbstoffen mit dem Auftreten von Abweichungen vom BEERSchen Gesetz zusammenfällt. Dies trifft jedoch keineswegs immer zu. So beginnt z. B. die Selbstauslöschung des Chininkations bei einer Konzentration von etwa 10^{-6} Mol/l¹⁾, dagegen ist die Absorption im Bereich der langwelligen Bande, innerhalb deren gewöhnlich die Fluoreszenz angeregt wird, bis zu einer Konzentration von $3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l innerhalb von Bruchteilen von Promillen konzentrationsunabhängig²⁾.

1) Vgl. G. KORTÜM und B. FINCKH, a. a. O. 2) Nach lichtelektrischen Präzisionsmessungen hat z. B. der Extinktionskoeffizient bei 313 m μ und 20° C die folgenden Werte:

c Mol/l	$1'267 \cdot 10^{-5}$	$4'525 \cdot 10^{-4}$	$2'446 \cdot 10^{-3}$
ϵ_{313}	4866	4864	4865

Auch beim Anthracen läßt sich im Gebiet der beginnenden Konzentrationsauslöschung der Fluorescenz noch keine merkliche Abweichung vom BEERSchen Gesetz bemerken. Dies ist jedoch allein kein Grund, eine Polymerisation zu leugnen, denn in manchen Fällen kann die Absorption gegenüber einer Micellenbildung der gelösten Moleküle recht unempfindlich sein¹⁾. Eine Entscheidung ließe sich etwa durch genaue Molgewichtsbestimmungen treffen.

Die Anschauung, daß eine Polymerisation erst durch spezifische Wechselwirkungskräfte zwischen angeregten und nicht angeregten Molekülen zustande komme, liegt einer von WEIGERT²⁾ für den speziellen Fall des Anthracens herangezogenen und häufig wieder aufgegriffenen Hypothese zugrunde, nach welcher die Konzentrationsauslöschung durch die Bildung von Dianthracen bedingt sein soll, das bei Belichtung durch eine photochemische Reaktion entsteht und leicht nachgewiesen werden kann. Hier würde also die Anregungsenergie in Form von Aktivierungsenergie einer chemischen Reaktion verbraucht werden, d. h. es würde Analogie bestehen zu einer Auslöschung durch Fremdstoffe.

Wenn diese Anschauung zutrifft, würde eine Fluoreszenzlöschung im eigentlichen Sinne unter Verkürzung der Lebensdauer des angeregten Zustandes vorliegen. Aber auch wenn man die Anschauung von LEWSCHIN als richtig annimmt, lassen sich bei der Anregung einer schon vorgebildeten größeren Micelle leicht Vorgänge denken, die einerseits den Auslöschungsprozeß mit Vorstellungen verknüpfen, welche zur Deutung der Löschung durch Fremdstoffe mit Erfolg herangezogen worden sind und wohl allgemeine Anerkennung gefunden haben, und andererseits den schon erwähnten Einwand beseitigen, daß die Polymerisation eigentlich keine Auslöschung im Sinne einer Verkürzung der Lebensdauer des Anregungszustandes, sondern lediglich eine Verringerung der Zahl der fluoreszenzfähigen Moleküle bedeute. Es wäre etwa denkbar, daß die Anregungsenergie zur Dissoziation eines oder mehrerer Moleküle aus der Micelle im Sinne eines AUGER-Prozesses verwendet wird, was völlig der Fluoreszenzlöschung durch einen chemischen Vorgang entsprechen und deshalb zu einer Verkürzung der Lebensdauer des Anregungszustandes führen müßte. Abgesehen von einer derartigen Prädissoziation lassen sich

¹⁾ Vgl. z. B. G. KORTÜM, Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 255. ²⁾ F. WEIGERT, Naturwiss. **15** (1927) 124.

auch die oben erwähnten Vorstellungen von LEWIS und CALVIN auf die Konzentrationsauslöschung anwenden. Es ist auffallend, daß alle fluoreszenzfähigen organischen Moleküle ein gemeinsames *p*-Elektronensystem besitzen. Wird etwa bei der Polymerisation der Anthracenmoleküle ihr *p*-Elektronensystem durch Aneinanderlagerung in der gleichen Ebene eng gekoppelt, so könnte die Elektronenanregungsenergie in der gleichen Weise in Schwingungsenergie der Moleküle gegeneinander übergehen, wie dies etwa beim Nitrobenzol der Fall ist, das gegenüber dem Benzol die Fluoreszenzfähigkeit fast völlig eingebüßt hat, wobei die Anregungsenergie nach LEWIS und CALVIN in Schwingungsenergie der Nitrogruppe gegen den Benzolring übergeht.

Nimmt man schließlich die oben diskutierte Hypothese von KAUTSKY als richtig an, so müßte die Polymerisation nicht zu einer Verkürzung, sondern zu einer Verlängerung der Lebensdauer des angeregten Zustandes führen. Eine Entscheidung darüber ließe sich daher durch Messung der Abklingungszeiten der Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösungen treffen; derartige Messungen sind in Vorbereitung¹⁾.

4. Temperaturabhängigkeit der Anthracenfluoreszenz.

Die wenigen bisher vorhandenen quantitativen Angaben über den Temperatureinfluß auf die Fluoreszenz widersprechen einander zum Teil und sind ein weiterer Hinweis auf die Problematik des ganzen Gebietes. Jedenfalls geht aus ihnen hervor, daß der Temperatureinfluß für verschiedene Stoffe nicht nur quantitativ bezüglich Größe des Temperaturkoeffizienten der Fluoreszenz, sondern auch qualitativ bezüglich der Richtung verschieden sein kann. Vor allem interessiert im Zusammenhang mit den hier durchgeführten Messungen der Einfluß der Temperatur auf die Konzentrationsauslöschung der Fluoreszenz. LEWSCHIN²⁾ findet, daß beim Fluorescein in verdünnten Lösungen, in denen noch keine Selbstauslöschung bemerkbar ist, die Fluoreszenzausbeute mit steigender Temperatur abnimmt, daß dagegen in konzentrierteren Lösungen der Temperaturkoeffizient sein Vorzeichen umkehrt. Die relative Intensitätszunahme ist dann um so größer, je höher die Konzentration der Lösungen ist. Beide Beob-

¹⁾ Bei Farbstoffen ist allerdings eine Abhängigkeit der Anregungsdauer von der Konzentration der Lösungen über einen Bereich von vier Zehnerpotenzen nicht beobachtet worden (vgl. E. GAVIOLA, Z. Physik 35 (1925) 748). ²⁾ W. L. LEWSCHIN, Z. Physik 48 (1927) 230; 72 (1931) 382.

achtungen lassen sich leicht deuten: Da auch in den hochverdünnten Lösungen die Quantenausbeute der Fluoreszenz stets kleiner ist als 1, ist in jedem Fall ein teilweiser Übergang der Elektronenanregungsenergie in Energie der Wärmebewegung durch Stöße anzunehmen. Mit steigender Temperatur, d. h. zunehmender Stoßzahl, sollte daher die Fluoreszenzausbeute abnehmen. Diesem Temperatureinfluß überlagert sich bei höheren Konzentrationen ein zweiter, der in entgegengesetzter Richtung wirkt: Mit zunehmender Temperatur wird das Gleichgewicht zwischen Einfach- und Doppel- bzw. Mehrfachmolekülen zugunsten der Monomeren verschoben, so daß die Fluoreszenzausbeute wieder zunimmt. Überwiegt der zweite Einfluß, so wird insgesamt die Fluoreszenzintensität mit steigender Temperatur anwachsen, wie es bei konzentrierteren Lösungen beobachtet wird.

Diese Deutung setzt einerseits die Richtigkeit der Hypothese voraus, daß die Anregungsenergie durch Stöße zweiter Art in Wärme umgewandelt werden kann, was nach den früheren Darlegungen nicht als gesichert anzusehen ist, und nimmt andererseits die Polymerisationstheorie als bewiesen an. Daß sie nicht in allen Fällen anwendbar ist, geht z. B. daraus hervor, daß die Fluoreszenzausbeute von Uranin sowohl in verdünnten wie in konzentrierteren alkoholischen Lösungen mit steigender Temperatur abnimmt, und zwar in letzteren stärker als in ersteren, obwohl auch hier die übliche Konzentrationsauslöschung beobachtet wird.

Ähnliche einander widersprechende Ergebnisse findet auch GAVIOLA¹⁾ bei der Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Abklingungszeit der Fluoreszenz. So fällt z. B. bei Lösungen der Farbstoffionen von Rhodamin B oder Rhodulin orange in Glycerin als Lösungsmittel die Lebensdauer des angeregten Zustandes mit steigender Temperatur stark ab, während sie bei Lösungen von Uranin oder Fluorescein im gleichen Lösungsmittel bis zu Temperaturen von etwa 190° C von ihr praktisch unabhängig ist. Aus der weiteren Beobachtung, daß der Temperatureinfluß auf die Abklingungszeit des Rhodamins konzentrationsunabhängig ist, schließt GAVIOLA, daß die Abnahme der Lebensdauer mit steigender Temperatur auf die vergrößerte Wirksamkeit von Stößen zweiter Art zurückzuführen ist. Dies wird anscheinend auch dadurch bestätigt, daß man bei allen untersuchten Substanzen eine angenäherte Proportionalität zwischen Quanten-

¹⁾ E. GAVIOLA, Z. Physik 42 (1927) 862.

ausbeute und Abklingungszeit der Fluoreszenz findet¹⁾. Aus der Konzentrationsabhängigkeit des Temperaturkoeffizienten im Fall des oben erwähnten Fluoresceins geht jedoch hervor, daß diese allgemeine Schlußfolgerung nicht zutreffen kann.

Für Anthracenlösungen in Paraffin liegen einige Messungen der Quantenausbeute in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur vor²⁾. Sie liegen allerdings sämtlich im Gebiet der Konzentrationsauslöschung. In allen Fällen ($0.0028 < c < 0.0112$ und $70^\circ > t > 17^\circ$ C) nimmt die Ausbeute mit steigender Temperatur ab, und zwar ist diese Abnahme stärker bei hohen Konzentrationen als bei niedrigen.

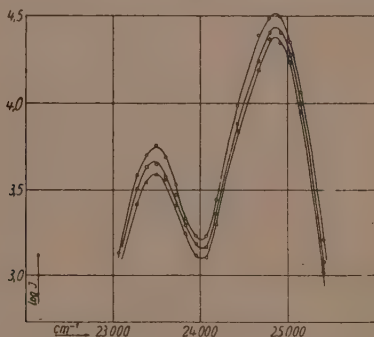
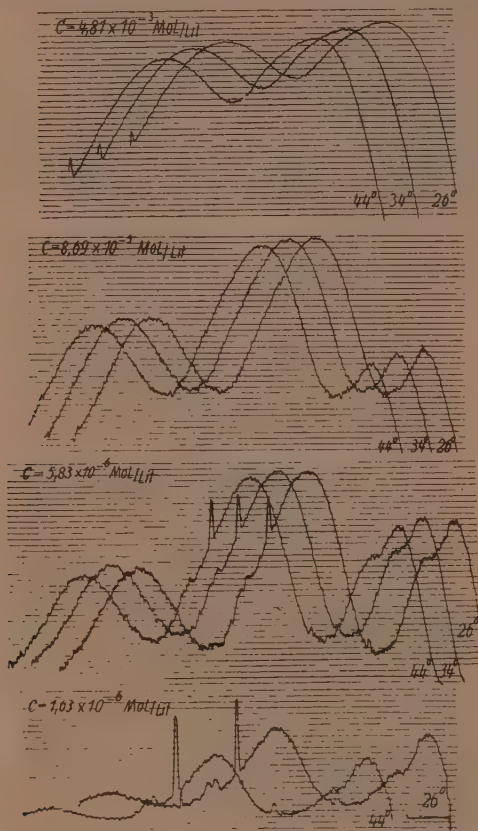


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz von Anthracen in Dioxan.
 $c = 9.89 \cdot 10^{-4}$ Mol./l. ○ 25°, □ 35°, △ 45° C.

Um dies nachzuprüfen, haben wir die relative Fluoreszenzintensität bei einer Reihe von Lösungen in Cyclohexan bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Um nachzuprüfen, ob Lage und Form des Spektrums durch die Temperatur beeinflusst werden, haben wir zunächst ein quantitatives Spektrum in Dioxanlösungen bei drei verschiedenen Temperaturen aufgenommen (vgl. Abb. 8). Man sieht, daß lediglich die Gesamtintensität des Spektrums herabgesetzt wird, während Lage der Banden und relative Intensitätsverteilung ungeändert bleiben. Es genügt daher, für die weiteren Messungen die Photometerkurven der unter gleichen Bedingungen und mit gleicher Expositionszeit auf-

¹⁾ Bei der Ausbeute 1 beträgt die Lebensdauer etwa $5 \cdot 10^{-9}$ sec, sie geht etwa proportional mit der Ausbeute zurück. ²⁾ E. J. BOWEN und A. NORTON, Trans. Faraday Soc. **35** (1939) 44.

genommenen Spektren miteinander zu vergleichen, um ein qualitatives Bild der Konzentrationsabhängigkeit des Temperaturkoeffizienten zu erhalten. Die Photometerkurven¹⁾ der Abb. 9 zeigen, daß in



1. Photometerkurven der Anthracenfluoreszenz in Cyclohexanlösung bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen.

1) Wegen der besseren Übersicht wurden die Photometerkurven in der Abb. 9 voneinander verschoben.

sehr verdünnten Lösungen außerhalb des Gebietes der Konzentrationsauslöschung die Fluoreszenzintensität mit steigender Temperatur stark abnimmt, daß diese Abnahme bei mittleren Konzentrationen ($c \approx 10^{-4}$ Mol/l) praktisch Null, jedenfalls aber sehr gering ist, um bei höheren Konzentrationen erneut anzuwachsen.

Eine Deutung dieser Beobachtung allein mit Hilfe der Vorstellung über die mit steigender Temperatur anwachsende Wirksamkeit der Stöße zweiter Art stößt offenbar auf große Schwierigkeiten. Die Tatsache, daß der Temperaturkoeffizient durch ein Minimum geht, führt vielmehr zu der Annahme, daß zwei Einflüsse vorhanden sind, die sich entgegenwirken, wie es oben für die Messungen an Fluorescein von LEWSCHIN diskutiert wurde. Der Unterschied gegenüber diesen Messungen besteht darin, daß auch bei hohen Konzentrationen nicht eine Zunahme, sondern erneut eine Abnahme der Fluoreszenzintensität mit steigender Temperatur beobachtet wird. Danach sollte in allen Fällen der Einfluß der wachsenden Stoßzahl überwiegen, während nur in einem kleinen Konzentrationsbereich sich der Temperatureinfluß auf das Polymerisationsgleichgewicht bemerkbar macht. Möglicherweise liegt in diesem Bereich nur ein Gleichgewicht zwischen monomeren und dimeren Molekülen vor, so daß eine Verschiebung dieses Gleichgewichtes zugunsten der monomeren auch die Fluoreszenzintensität erhöhen muß, während bei höheren Konzentrationen vorwiegend größere Molekülkomplexe vorliegen werden, deren Gleichgewicht zwar durch die Temperatur beeinflusst wird, ohne daß jedoch die Zahl der Einzelmoleküle, die allein fluoreszenzfähig sind, merklich anwächst, so daß auch hier der Einfluß der wachsenden Stoßzahl überwiegt. Weitere Messungen über den Temperatureinfluß auf die Fluoreszenzintensität sind in Vorbereitung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Überlassung des Zeiß-Spektrographen zu größtem Dank verpflichtet.

Tübingen, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Zur Berechnung der Oberflächenenergie unpolarer fester Stoffe aus der Sublimationswärme.

(58. Mitteilung betr. das Gebiet aktiver Stoffe.)

Von

R. Fricke¹⁾.

(Eingegangen am 29. 7. 1942.)

Es wird ein Weg angegeben, um aus der nach VOLMER, STRANSKI, KAISCHEW und KOSSEL aus der Sublimationswärme beim absoluten Nullpunkt abzuleitenden Oberflächenenergie σ_0 der verschiedenen Flächenarten unpolarer Kristalle die gesamte und die freie Oberflächenenergie u_{0T} und σ_T für den Geltungsbereich des Gesetzes von DULONG und PETIT zu berechnen.

Die diesbezüglichen Spezialformen des dritten Hauptsatzes werden für eine Reihe von Fällen entwickelt und die u_{0T} - und σ_T -Werte für eine größere Anzahl von Flächen von Metallkristallen berechnet.

u_{0T} ist für das ganze DULONG-PETITSche Gesetz konstant und etwas $> \sigma_0$ (und u_{00}). Ebenso ist auch die Entropie für das DULONG-PETITSche Gesetz konstant, so daß σ_T hier linear mit steigendem T abnimmt.

Analoge Berechnungen werden für den Energieinhalt einiger „aktiver Stellen“ ausgeführt.

Kürzlich brachte eine Veröffentlichung²⁾ Zahlen für die freie Oberflächenenergie verschiedener Flächenarten von Metallkristallen mit einatomarem Dampf, welche auf Grund der Arbeiten von M. VOLMER, W. KOSSEL, I. N. STRANSKI, R. KAISCHEW und deren Mitarbeitern aus den Sublimationswarmen beim absoluten Nullpunkt abgeleitet waren. Die Zahlen hatten streng genommen die Bedeutung von Oberflächenenergien beim absoluten Nullpunkt für eine Oberfläche mit der Atomzahl von 1 cm² bei 298° abs. Wie wir sogleich des näheren sehen werden, entsprechen sie mit guter Annäherung auch noch der freien Oberflächenenergie bei Zimmertemperatur.

1. Will man exakt die freie und die gesamte Oberflächenenergie fester Stoffe bei höherer Temperatur aus der Sublimationswärme berechnen, so hat man folgendes zu berücksichtigen:

¹⁾ Bei den Überlegungen zu dieser Mitteilung hatte ich mich der ausschlaggebenden Mitarbeit von Herrn C. WAGNER, Darmstadt, zu erfreuen, welchem ich auch an dieser Stelle für sein aktives Interesse an den zu behandelnden grundsätzlichen Problemen meinen herzlichsten Dank sagen möchte. ²⁾ R. FRICKE, Naturwiss. 29 (1941) 365 und Kolloid-Z. 96 (1941) 211. Dort auch weitere Literatur.

Ein einfacher Zusammenhang zwischen der Sublimationswärme und der Oberflächenenergie existiert nur beim absoluten Nullpunkt, weil nur bei dieser Temperatur beide Größen als rein potentielle Energien aufgefaßt werden können. Die Nullpunktenergie des festen Stoffes ist hier in die Energiebilanz mit einzubeziehen¹⁾.

Bei höherer Temperatur besteht im gleichen Sinne ein Zusammenhang der (inneren) Sublimationswärme weder mit der freien noch mit der gesamten Oberflächenenergie.

Dies ergibt sich zunächst für die gesamte Oberflächenenergie u_o , ohne weiteres aus folgendem: Für die Temperaturänderung der Wärmetönung jeder Reaktion ist nach KIRCHHOFF maßgebend die Differenz der spezifischen Wärmen der Reaktionsteilnehmer vor und nach der Reaktion.

Bei der Oberflächenbildung und bei der Sublimation ist zwar die spezifische Wärme der Ausgangskörper gleich. Doch haben die spezifischen Wärmen der Reaktionsprodukte unterschiedliche Werte und Gänge. Während z. B. beim einatomaren Gas C_p von hohen Temperaturen bis nahe zum absoluten Nullpunkt gleich $5/2 R$ ist, liegen für die spezifische Wärme der Oberflächen folgende Verhältnisse vor: Im Bereich der Gültigkeit des Gesetzes von DULONG und PETIT muß C_p konstant $3/2 R$ sein, weil in diesem Temperaturbereich die Bindungsfestigkeit (elastische Schwingungszahl) für die spezifische Wärme ohne Bedeutung ist. Hier ist also die spezifische Wärme in der Oberfläche gleich derjenigen im Inneren des Kristalles. Dagegen ist unterhalb des Geltungsbereiches des Gesetzes von DULONG und PETIT zu erwarten, daß dort die spezifische Wärme der Oberflächenatome wegen deren loseren Bindung (geringeren Frequenz) langsamer abfällt, also größer ist als die der Atome im Inneren des Kristalles.

Wir können nach dem dritten Hauptsatz ganz allgemein schreiben:

$$\sigma_T = \sigma_0 + \int_0^T \gamma dT - T \int_0^T \frac{\gamma}{T} dT \quad (1)$$

bzw.

$$\sigma_T = u_{oT} - T \int_0^T \frac{\gamma}{T} dT. \quad (2)$$

Hierin bedeutet σ_T die freie Oberflächenenergie bei der absoluten Temperatur T , σ_0 die freie (und die gesamte) Oberflächen-

¹⁾ M. VOLMER, Kinetik der Phasenbildung, Dresden, Verlag Th. Steinkopff, 1939. S. 36. I. N. STRANSKI, Ber. dtsh. chem. Ges. 72 (A) (1939) 141. R. FRICKE, loc. cit.

energie bei 0° abs., u_{σ_T} die gesamte Oberflächenenergie bei der Temperatur T und γ die Differenz der spezifischen Wärme der Oberflächenatome einer Oberfläche von 1 cm^2 Größe bei der Temperatur T (konstante Atomzahl) gegen die spezifische Wärme der gleichen Atomzahl im Inneren des Kristalles.

Nach dem oben Gesagten geht γ mit Erreichen des Geltungsgebietes des Gesetzes von Dulong und Petit auf den Wert 0. Damit erhalten die beiden Integrale von Gleichung (1) und (2) in diesem Temperaturgebiet konstante Werte, so daß man hier schreiben kann:

$$\sigma_T = \sigma_0 + A - BT, \quad (3)$$

worin A und B (B = Oberflächenentropie) Konstanten sind. Danach ist $u_{\sigma_T} = (\sigma_0 + A)$ in diesem Temperaturgebiet ebenfalls konstant, und zwar größer als σ_0 , während σ_T linear mit steigender Temperatur abfällt.

Zur Berechnung von A und B für ein unpolares einatomares Gitter wählen wir folgende Basis:

1. Die einzelnen Atome werden als nicht miteinander gekoppelte harmonische Oszillatoren aufgefaßt.
2. Die das quasielastisch schwingende Atom in seine Ruhelage zurücktreibende Kraft ist der Entfernung des Schwerpunktes von der Ruhelage proportional, also $-ar$, wenn r die Entfernung von der Ruhelage.

Der die Bindungsfestigkeit enthaltende Faktor a , die sogenannte Federkonstante, hängt dann mit der Schwingungszahl ν zusammen nach

$$a = (2\pi\nu)^2 m \quad (4)$$

(m = Masse des Atoms).

Von diesen Voraussetzungen aus kann man die Energieinhalte der Atome bei der im Dulong-Petitschen Gebiet liegenden Temperatur T in verschiedenen Oberflächenlagen als Funktion der Bindungsfestigkeit berechnen, wobei man zweckmäßig auf die Bindungsfestigkeit im Inneren als Einheit bezieht.

Der Energieinhalt E eines eindimensionalen Oszillators bei T° beträgt (ohne Nullpunktenergie)

$$E = \frac{h\nu}{e^{h/kT} - 1}, \quad (5)$$

worin h das Plancksche Wirkungsquantum und k die Boltzmannsche Konstante.

Den Beitrag des Oszillators zur spezifischen Wärme erhalten wir durch Differentiation von E nach T .

Für (5) läßt sich bei $kT \gg h\nu$ schreiben:

$$E = kT - \frac{1}{2} \frac{h\nu}{kT} + \dots \quad (6)$$

Die Frequenz eines Atoms im Kristallinneren sei mit ν_i bezeichnet. Die Frequenz eines Atoms in der Oberfläche ist richtungsabhängig. Bei unseren Betrachtungen wird hier jedesmal die Frequenz senkrecht zur Oberfläche und außerdem parallel zur Oberfläche in zwei aufeinander senkrecht stehenden Richtungen behandelt. Für die Frequenzen der Oberflächenatome gebrauchen wir die allgemeine Bezeichnung ν_a .

Die Gesamtschwingungsenergie eines Atoms wird durch Summation (Symbol \sum) von drei Beträgen der allgemeinen Form (5) erhalten. Wenn ferner die Zahl der Atome pro 1 cm^2 Oberfläche n ist, so ergibt sich für die Größe γ (=Zuwachs der spezifischen Wärme des festen Stoffes bei Vergrößerung der Oberfläche um 1 cm^2):

$$\gamma = n \sum \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{h\nu_a}{e^{h\nu_a/kT} - 1} \right) - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{h\nu_i}{e^{h\nu_i/kT} - 1} \right). \quad (7)$$

Hiermit berechnet sich für das Temperaturgebiet des DULONG-PÉTITSchen Gesetzes [unter Verwendung von Gleichung (6)]

$$\int_0^T \gamma dT = n \sum \left(\frac{1}{2} h\nu_i - \frac{1}{2} h\nu_a \right) \text{ für } kT \gg h\nu_i \text{ bzw. } h\nu_a; \quad (8a)$$

und weiter

$$\int_0^T \gamma dT = n \sum k \cdot \ln \frac{\nu_i}{\nu_a} \text{ für } kT \gg h\nu_i \text{ bzw. } h\nu_a; \quad (8b)$$

Gleichung (1) wird damit zu

$$\sigma_T = \sigma_0 + n \sum \left(\frac{1}{2} h\nu_i - \frac{1}{2} h\nu_a \right) - Tnk \sum \ln \frac{\nu_i}{\nu_a}. \quad (9)$$

Wir betrachten weiter die Schwingungsverschiebungen gegenüber nächsten Nachbarn. Hierbei stellen wir zunächst fest, daß Verschiebungen eines Atoms senkrecht zur Verbindungslinie mit nächsten Nachbarn nur so geringe Abstandsänderungen gegenüber diesen Atomen zur Folge haben, daß wir sie bei genügend kleinen Amplituden in erster Näherung vernachlässigen können.

Hieraus ergibt sich sofort, daß die Federkonstante a [Gleichung (4)] für ein senkrecht zur Oberfläche schwingendes Atom fast immer halb so groß ist, wie für ein im Inneren des Gitters schwingendes, und zwar bei allen Flächenarten mit planer Oberflächenatomschicht, bei denen die Atome dieser obersten Netzebene, wenn sie im Kristall liegen, über

und unter der Netzebene je die gleiche Zahl nächster Nachbarn mit denselben Winkeln zur Schwingungsrichtung haben¹⁾. Denn bei dieser Schwingungsrichtung treten nur zu den unter- und oberhalb der betreffenden Netzebene befindlichen Nachbaratomen größere Entfernungsänderungen ein, nicht aber zu den in der betreffenden Ebene befindlichen. Die nach der Oberflächenbildung wegfallenden, oberhalb der Netzebene liegenden Atome entsprechen dann genau der Hälfte der Beeinflussung der Federkonstante a für diese Schwingungsrichtung.

Nach Gleichung (4) wird dann

$$\nu_{e_{\perp}} = \nu_i \sqrt{\frac{1}{2}}, \quad (10)^2$$

wobei der Index \perp andeuten soll, daß die Schwingungen des betreffenden Oberflächenatoms senkrecht zur Oberfläche erfolgen. Gleichung (10) gilt in allen unten behandelten Fällen.

Im Gegensatz hierzu sind die Verhältnisse bei den Schwingungen der Atome parallel zur Oberfläche stets von Fall zu Fall genau zu überlegen. Wir tun das wieder unter der Annahme, daß bei Schwingungen senkrecht zur Verbindungslinie mit nächsten Atomen die Entfernungsänderungen gegenüber diesen Atomen vernachlässigt werden können. Die Größe der gesamten Ausschwingung nennen wir Δ . Diese wirkt sich nur gegenüber solchen Nachbaratomen ganz aus, welche in der Schwingungsrichtung liegen. Für die anderen Nachbaratome ist der betreffende Bruchteil von Δ zu berechnen, um den Einfluß auch dieser Nachbarn auf die Federkonstante zu erfassen. Als Basis der Berechnungen dienen wieder die Schwingungsfrequenzen im Inneren des Kristalles, welche in allen Richtungen als gleich angenommen und auf die charakteristische Frequenz ν_{ij} (vgl. unten) ausgemittelt eingesetzt werden.

Im folgenden geben wir zunächst die Flächenarten und die aufeinander senkrecht stehenden, in diesen Flächen liegenden Richtungen an, für welche obige Überlegungen durchgeführt wurden:

Hexagonal dichteste Kugelpackung:

Flächenart (0001): Richtungen [1010] und [1120].

¹⁾ Die Netzebene braucht dazu also nicht unbedingt eine Spiegelebene für die darüber- und darunterliegenden Atome zu sein. ²⁾ Zu genau dem gleichen Resultat gelangte kürzlich W. H. RODEBUSH, J. chem. Physics 9 (1941) 284, bei der Betrachtung der Schwingungen in Flüssigkeitsoberflächen.

Kubisch flächenzentriertes Gitter:

a) Flächenart (001); Richtungen [001] und [001];

b) „ (111); „ [110] „ [112].

Kubisch raumzentriertes Gitter:

a) Flächenart (001); Richtungen [001] und [001];

b) „ (110); „ [001] „ [011].

Gleichung (9) nimmt auf Grund dieser trigonometrischen Überlegungen und nach Gleichung (4) für die verschiedenen Fälle folgende Formen an:

1. Hexagonal dichteste Kugelpackung. Flächenart (000 $\bar{1}$):

$$\sigma_{T_{000\bar{1}}} = \sigma_{0_{000\bar{1}}} + n \left(\frac{1}{2} h \nu_i \right) \left(3 - \sqrt{\frac{1}{2}} - \sqrt{\frac{5}{6}} - \sqrt{\frac{7 \cdot 94}{9 \cdot 89}} \right) - T \cdot n \cdot k \left(\ln \sqrt{2} + \ln \sqrt{\frac{6}{5}} + \ln \sqrt{\frac{9 \cdot 89}{7 \cdot 94}} \right)$$

$$\text{bzw. } \sigma_{T_{000\bar{1}}} = \sigma_{0_{000\bar{1}}} + n \left(\frac{1}{2} h \nu_i \right) 0'484 - T \cdot n \cdot k \cdot 0'748. \quad (11)$$

2. Kubisch flächenzentriertes Gitter:

a) Fläche (001).

$$\sigma_{T_{001}} = \sigma_{0_{001}} + n \left(\frac{1}{2} h \nu_i \right) \left(3 - \sqrt{\frac{1}{2}} - 2 \sqrt{\frac{3}{4}} \right) - T \cdot n \cdot k \left(\ln \sqrt{2} + 2 \ln \sqrt{\frac{4}{3}} \right)$$

$$\text{bzw. } \sigma_{T_{001}} = \sigma_{0_{001}} + n \left(\frac{1}{2} h \nu_i \right) 0'561 - T \cdot n \cdot k \cdot 0'634. \quad (12)$$

b) Fläche (111).

Wie bei 0001 der hexagonal dichtesten Kugelpackung [Gleichung (11)].

3. Kubisch raumzentriertes Gitter:

a) Fläche (001).

$$\sigma_{T_{001}} = \sigma_{0_{001}} + n \left(\frac{1}{2} h \nu_i \right) \left(3 - 3 \sqrt{\frac{1}{2}} \right) - T \cdot n \cdot k \cdot 3 \ln \sqrt{2}$$

$$\text{bzw. } \sigma_{T_{001}} = \sigma_{0_{001}} + n \left(\frac{1}{2} h \nu_i \right) 0'879 - T \cdot n \cdot k \cdot 1'040. \quad (13)$$

b) Fläche (110).

$$\sigma_{T_{110}} = \sigma_{0_{110}} + n \left(\frac{1}{2} h \nu_i \right) \left(3 - \sqrt{\frac{1}{2}} - \sqrt{\frac{3}{4}} - 1 \right) - T \cdot n \cdot k \left(\ln \sqrt{2} + \ln \sqrt{\frac{4}{3}} + \ln 1 \right)$$

$$\text{bzw. } \sigma_{T_{110}} = \sigma_{0_{110}} + n \left(\frac{1}{2} h \nu_i \right) 0'427 - T \cdot n \cdot k \cdot 0'490. \quad (14)$$

Gleichungen (11) bis (14) gelten entsprechend unserer Ableitung für das Temperaturgebiet des Gesetzes von DULONG und PETIT, und zwar mit der Einschränkung, daß der Geltungsbereich der Formeln nach hohen Temperaturen hin früher enden wird als das eigentliche DULONG-PETIT-sche Gebiet, weil die Oberflächenatome wegen ihrer loseren Bindung schon bei niedrigeren Temperaturen beginnen werden, anharmonische Schwingungen auszuführen, als die Atome im Inneren des Kristalles.

Gleichungen (11) bis (14) sind weiter deshalb nur erste Näherungen, weil nur die Atomverschiebungen gegenüber nächsten Nachbarn berücksichtigt werden. Im hexagonal dichtest gepackten und im kubisch flächenzentrierten Gitter wird die Nichtberücksichtigung der übernächsten Nachbarn wegen deren geringem Einfluß¹⁾ nur sehr kleine Fehler zur Folge haben. Anders ist das beim kubisch raumzentrierten Gitter, wo sowohl die Entfernung übernächster Nachbarn näher bei der Entfernung nächster Nachbarn liegt²⁾ als auch die Abschirmung übernächster Nachbarn durch nächste Nachbarn geringer ist. Die Zuverlässigkeit der Berechnungen für das raumzentrierte Gitter ist deshalb, wie früher schon hervorgehoben³⁾, geringer als für die anderen beiden Gitter.

Schließlich sei zur Ableitung der Grundgleichung (9) hervorgehoben, daß diese unter Benutzung der PLANCKschen Funktion durchgeführt ist, welche für unabhängig voneinander schwingende Oszillatoren gilt, so daß die gegenseitige Koppelung der Schwingungen nicht berücksichtigt ist.

Diese Vernachlässigung dürfte aber deshalb keine großen Folgen haben, weil einerseits für gleiche Θ/T (Θ = charakteristische Temperatur der DEBYEschen Theorie der spezifischen Wärme fester Stoffe) der Unterschied in der Entropie der PLANCK-Funktion und der DEBYE-Funktion kein sehr großer ist⁴⁾ und weil andererseits bei der Einsetzung der charakteristischen Frequenzen ν_g nach DEBYE für ν_i in Gleichung (9) bis (14) nach

$$k\Theta = h\nu_g \quad (15)$$

das Verhältnis von Θ_a/Θ_i dem Verhältnis ν_a/ν_i gleich ist.

¹⁾ I. N. STRANSKI und E. K. PAPED, Z. physik. Chem. (B) 38 (1938) 451. I. N. STRANSKI, Ber. dtsch. chem. Ges. 72 (A) (1939) 141. ²⁾ Im kubisch flächenzentrierten Gitter ist das Verhältnis der Entfernungen 1 : 1'415, im kubisch raumzentrierten Gitter 1 : 1'154. ³⁾ R. FRICKE, Kolloid-Z. 96 (1941) 211. Dort wurde eine Abschätzung des Einflusses übernächster Nachbarn im kubisch raumzentrierten Gitter auf Grund der Befunde STRANSKIS am kubisch flächenzentrierten Cadmium versucht. ⁴⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH, Phys.-chem. Tabellen, 1. Erg.-Bd., S. 704/705.

In Tabelle 1 ist nun eine Reihe von Werten für $u_{\sigma(T)}$ und $\sigma_{(T)}$ bei 298° abs. angegeben, welche nach Gleichungen (11) bis (14) aus σ_0 -Werten berechnet wurden, die für Oberflächen mit der Atomzahl von 1 cm^2 bei 298° abs. gelten¹⁾. T liegt für alle betrachteten Metalle bereits im Geltungsbereich der Regel von DULONG und PETIT. Für ν_i wurde der sich nach Beziehung (15) aus dem betreffenden Θ ergebende Wert von ν_g eingesetzt.

Tabelle 1.

Metall	Θ	Fläche	σ_0 erg/cm ²	$u_{\sigma(298^\circ)}$ erg/cm ²	$\sigma_{(298^\circ)}$ erg/cm ²
Hexagonal dichteste Kugelpackung					
Mg	290°	00 $\bar{0}$ 1	728	739	704
Zn	200°	00 $\bar{0}$ 1	898	909	859
Cd	150°	00 $\bar{0}$ 1	617	624	584
Kubisch flächenzentriertes Gitter					
Al	390°	$\begin{Bmatrix} 100 \\ 111 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1923 \\ 1674 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1941 \\ 1692 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1909 \\ 1648 \end{Bmatrix}$
Ni	375°	$\begin{Bmatrix} 100 \\ 111 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 3696 \\ 3222 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 3720 \\ 3246 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 3678 \\ 3188 \end{Bmatrix}$
Cu	315°	$\begin{Bmatrix} 100 \\ 111 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 2913 \\ 2535 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 2932 \\ 2554 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 2892 \\ 2499 \end{Bmatrix}$
Ag	215°	$\begin{Bmatrix} 100 \\ 111 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1934 \\ 1683 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1944 \\ 1693 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1920 \\ 1650 \end{Bmatrix}$
Pt	225°	$\begin{Bmatrix} 100 \\ 111 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 3770 \\ 3283 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 3781 \\ 3294 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 3747 \\ 3248 \end{Bmatrix}$
Au	170°	$\begin{Bmatrix} 100 \\ 111 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 2539 \\ 2210 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 2547 \\ 2218 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 2516 \\ 2175 \end{Bmatrix}$
Pb	88°	$\begin{Bmatrix} 100 \\ 111 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 889 \\ 771 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 892 \\ 774 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 871 \\ 745 \end{Bmatrix}$
Kubisch raumzentriertes Gitter					
Cr	485°	$\begin{Bmatrix} 100 \\ 110 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 3610 \\ 2750 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 3644 \\ 2775 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 3595 \\ 2739 \end{Bmatrix}$
α -Fe	420°	$\begin{Bmatrix} 100 \\ 110 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 3980 \\ 3010 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 4010 \\ 3032 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 3959 \\ 3008 \end{Bmatrix}$

Man ersieht aus Tabelle 1, daß weder $u_{\sigma(298^\circ)}$ noch $\sigma_{(298^\circ)}$ sich stark von dem auf 1 cm^2 bei 298° bezogenen σ_0 unterscheiden. Eine Ein-

¹⁾ Größtenteils entnommen aus R. FRICKE, loc. cit. Für die σ_0 -Werte ist auch der Einfluß übernächster Nachbarn berücksichtigt.

setzung dieses σ_0 an Stelle von σ_T ¹⁾ bedingt keine sehr großen Fehler, solange man im DULONG-PETITSchen Gebiet bleibt, in dem der Wert der Entropie konstant ist [Gleichung (3)], so daß (wenn man von der Veränderung der Atomzahl pro Quadratcentimeter mit der Temperatur absieht) die Differenz zwischen u_{σ_T} und σ_T mit T linear geht, während u_{σ_T} konstant bleibt.

Die von HAUL²⁾ aus einem Vergleich mit der Oberflächenentropie der betreffenden flüssigen Stoffe³⁾ abgeleiteten Entropiewerte der (111)-Fläche verschiedener kubisch flächenzentrierter Metalle stimmen größenordnungsmäßig mit den von uns erhaltenen Zahlen überein (Entropie = $u_{\sigma_T}/T - \sigma_T/T$).

Zum Vergleich mit Tabelle 1 geben wir nachfolgend noch einige σ -Werte für höhere Temperaturen bei gleichem n wie zu Tabelle 1:

Bei 596° abs. erhält man für $\sigma_{(00\bar{0}1)}$ des *Mg* 669 und des *Zn* 809 erg, weiter für σ_{100} und σ_{111} des *Al* 1877 bzw. 1606 erg. Bei 894° abs. ergibt sich für σ_{100} und σ_{111} des *Cu* 2812 und 2389 erg.

Auffallend ist ferner der aus Tabelle 1 sich ergebende Befund, daß der Unterschied zwischen σ_0 und u_{σ_T} bei (100) und (111) desselben kubisch flächenzentrierten Stoffes praktisch derselbe ist. Dies Resultat ist gleichbedeutend mit einer Gleichheit der Differenzen der Wärmehalte der beiden Flächenarten (eiatomare Schicht) gegenüber jeweils der gleichen Atomzahl im Inneren. Der Befund ist so zu verstehen, daß n , die Atomzahl pro Quadratcentimeter Oberfläche auf den beiden Flächenarten, umgekehrt proportional zu dem Zahlenfaktor des zweiten Gliedes der rechten Seite von Gleichungen (11) bis (14) ist. Ob diesem Befund eine allgemeine Bedeutung zukommt, kann mit dem vorliegenden Material nicht entschieden werden. Das andersartige Resultat bei (100) und (110) des kubisch raumzentrierten Gitters (Tabelle 1) hat wegen der Unsicherheit der Berechnungen zu diesem Gittertyp (vgl. oben) keine Bedeutung.

2. Auch wenn man den Energieinhalt aktiver Stellen bei der Temperatur T berechnen will, ist eine Umrechnung der zunächst für den absoluten Nullpunkt erfaßten Werte⁴⁾ auf höhere Temperaturen

¹⁾ R. FRICKE und G. WEITBRECHT, Z. Elektrochem. 48 (1942) 87. Entsprechendes gilt für die Verwendung der für 0° abs. abgeleiteten Ablösearbeit „vom halben Kristall“ ($N \cdot \varphi_{1/2}$) bei höheren Temperaturen. Vgl. I. N. STRANSKI, Ber. dtsh. chem. Ges. 72 (A) (1939) 141. ²⁾ R. HAUL, Naturwiss. 29 (1941) 706. ³⁾ Vgl. hierzu auch K. L. WOLF und R. GRAFE, Kolloid-Z. 98 (1942) 257, sowie H. DUNKEN, H. KLAPPROTH und K. L. WOLF, Kolloid-Z. 91 (1940) 232, wo auch für Flüssigkeiten gezeigt wird, dass der Zusammenhang zwischen Verdampfungswärme und Oberflächenenergie nur verständlich wird, wenn man die Koordination der Moleküle beachtet. Die in Flüssigkeiten so meist gefundene Koordinationszahl ist 12. ⁴⁾ R. FRICKE, Kolloid-Z., loc. cit.

von der für die Ableitung der Gleichungen (11) bis (14) benutzten Basis aus möglich. Zwei diesbezügliche Gleichungen seien hier angegeben, und zwar Gleichung (16) für den Energieinhalt eines gittermäßig richtig auf (nicht in!) (111) des kubisch flächenzentrierten Gitters [sowie auf (0001) der hexagonal dichtesten Kugelpackung] aufgesetzten Atoms und Gleichung (17) für ein entsprechend auf (100) des kubisch flächenzentrierten Gitters aufgesetztes. In den Gleichungen bedeutet E^* die freie Bindungsenergie des betreffenden Atoms pro Grammatom, bezogen auf ein Atom im Inneren des Kristalles (mit der freien Bindungsenergie 0¹⁾), und N die LOSCHMIDTSche Zahl.

$$E_{T_{111}}^* = E_{0_{111}}^* + N \left(\frac{1}{2} h \nu_i \right) \left(3 - \sqrt{\frac{1}{2}} - \sqrt{\frac{1}{6}} - \sqrt{\frac{1}{9.886}} \right) \\ - T \cdot N \cdot k \left(\ln \sqrt{2} + \ln \sqrt{6} + \ln \sqrt{\frac{9.886}{1.943}} \right)$$

$$\text{bzw.} \quad E_{T_{111}}^* = E_{0_{111}}^* + N \left(\frac{1}{2} h \nu_i \right) \cdot 1.441 - T \cdot N \cdot k \cdot 2.906. \quad (16)$$

$$E_{T_{100}}^* = E_{0_{100}}^* + N \left(\frac{1}{2} h \nu_i \right) \left(3 - \sqrt{\frac{1}{2}} - 2 \sqrt{\frac{1}{4}} \right) \\ - T \cdot N \cdot k (\ln \sqrt{2} + 2 \ln 2)$$

$$\text{bzw.} \quad E_{T_{100}}^* = E_{0_{100}}^* + N \left(\frac{1}{2} h \nu_i \right) \cdot 1.293 - T \cdot N \cdot k \cdot 1.732. \quad (17)$$

Einige mit diesen Gleichungen berechnete Zahlen finden sich in Tabelle 2²⁾.

Tabelle 2. Atomarer Gehalt an freier Energie E^* und an gesamtener Energie U_f von gittermäßig richtig auf Flächen aufgesetzten Atomen bei 298° abs. in kcal.

Metall und Flächenart	Atomare Sublimationswärme des Metalles beim absoluten Nullpunkt + Nullpunktenergie in kcal	E_0^*	$U_{f, \infty}$	E_{298}^*	Benützte Gleichung
$Mg_{(00\bar{1})} \dots$	36.20	27.10	27.52	25.81	(16)
$Zn_{(00\bar{1})} \dots$	31.48	23.58	23.87	22.16	(16)
$Ni_{(100)} \dots$	98.57	65.81	66.29	65.27	(17)
$Ni_{(111)} \dots$	98.57	73.81	74.34	72.63	(16)
$Cu_{(100)} \dots$	81.82	54.60	55.00	53.98	(17)
$Cu_{(111)} \dots$	81.82	61.25	61.70	59.99	(16)

¹⁾ R. FRICKE, Kolloid-Z., loc. cit.

²⁾ Bezüglich der E_0^* -Werte vgl. auch R. FRICKE, Kolloid-Z., loc. cit.

Für derart lose gebundene Atome, wie die zu Gleichung (16) und (17) gehörigen, steht aber zu erwarten, daß die Wärmeschwingungen schon bei relativ niedrigen Temperaturen anharmonisch werden (vgl. oben).

3. Aus obigen Betrachtungen geht schließlich noch hervor, daß folgende früheren Versuche zur Berechnung von u_{σ_T} bzw. σ_T weniger exakt bzw. unrichtig sind:

a) Die früheren Versuche von R. FRICKE, u_{σ} aus dem Temperaturgang von σ zu berechnen, weil bei diesen Versuchen eigentlich nur der potentielle Anteil der Energie (σ_0) berücksichtigt wurde¹⁾.

b) Die früheren Versuche von R. HAUL u. a.²⁾, u_{σ_T} (dort Σ genannt) unmittelbar aus der inneren Verdampfungswärme λ_i bei der Temperatur T so abzuleiten, wie man σ_0 (und u_{σ_0}) aus λ_0 ableiten kann. HAUL erhält deshalb für u_{σ_T} etwas zu kleine Werte.

c) Der Versuch von R. KAISCHEW, σ_T aus σ_0 unter Zugrundelegung der Annahme eines Wegfalles von Schwingungsfreiheitsgraden bei der Oberflächenbildung abzuleiten, wobei er die Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade gleich der Zahl der nächsten Nachbarn setzt³⁾.

Schließlich sei nochmals besonders hervorgehoben, daß die σ_T - und u_{σ_T} -Werte der Metalle sich bis weit in das DULONG-PETITSche Gebiet hinauf von σ_0 (bezogen auf 1 cm^2 bei der betreffenden höheren Temperatur) nicht sehr unterscheiden, so daß die früher verschiedentlich durchgeführte Benutzung solcher σ_0 - bzw. auch $N \cdot \varphi_{1/2}$ -Werte⁴⁾ für höhere Temperaturen die damals daraus gezogenen Folgerungen nicht beeinträchtigt⁵⁾.

¹⁾ R. FRICKE, Kolloid-Z., loc. cit.; R. FRICKE und G. WEITBRECHT, loc. cit.

²⁾ R. HAUL, Naturwiss. 29 (1941) 706. ³⁾ R. KAISCHEW, Z. physik. Chem. (B) 48 (1941) 82. ⁴⁾ $N \cdot \varphi_{1/2}$ = atomare Ablösearbeit aus der „Halbkristallage“.

⁵⁾ I. N. STRANSKI, Ber. dtsch. chem. Ges. 72 (A) (1939) 141. R. FRICKE und G. WEITBRECHT, Z. Elektrochem. 48 (1942) 87.

Über das Schwefelmonoxyd.

10. Mitteilung. Bemerkungen zu einer gleichnamigen Arbeit von JE. KONDRATJEW und W. KONDRATJEW¹⁾).

Von

Peter W. Schenk.

(Eingegangen am 2. 8. 42.)

Es wird dargelegt, daß die Ansicht KONDRATJEWS, das Schwefelmonoxyd bestände ausschließlich aus S_2O_2 -Molekülen, mit den Ergebnissen der Versuche von SCHENK sowie seiner eigenen nicht zu vereinen ist. Insbesondere wird gezeigt, daß die Durchrechnung eines mitgeteilten Versuchs für das Schwefelmonoxyd ein Molekulargewicht von 45.3 ergibt, was mit dem für monomeres SO zu fordernden Wert von 48 bestens übereinstimmt.

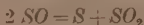
In einer kürzlich erschienenen Mitteilung²⁾, die die Frage nach der Natur des Bandenträgers des in Schwefelmonoxyd von mir gefundenen Absorptionsspektrums zum Gegenstand hatte, wurde auf eine von KONDRATJEW angekündigte Arbeit hingewiesen, die mir erst jetzt zugänglich geworden ist. Das Resultat der in dieser Untersuchung zusammengestellten Versuche und Überlegungen ist der Schluß, daß der Träger der Absorption das Molekül S_2O_2 sei und daß das Schwefelmonoxydgas ausschließlich aus S_2O_2 -Molekülen bestehe. Es sei gleich vorausgeschickt, daß die vorliegende Stellungnahme keine Kritik an dem Teil der KONDRATJEWSchen Ausführungen darstellt, die sich auf die Natur des Bandenträgers beziehen. Die Kritik der Autoren an der Richtigkeit der CORDESSchen³⁾ Bandenanalyse, auf Grund deren der Träger der Absorption ein metastabiles S_2 -Molekül sein soll, deckt sich weitgehend mit den bereits verschiedentlich von mir geäußerten Bedenken⁴⁾. Sie fügen diesen noch solche rein spektroskopischer Natur hinzu, die sich auf die für eine zweiatomige Molekel ungewöhnliche Kompliziertheit des Spektrums beziehen. Sie legen weiter dar, daß die Banden ein anderes Temperaturintensitätsverhalten zeigen, als es auf Grund der CORDESSchen Analyse zu erwarten wäre. Auch die von mir gefundene außerordentlich intensive

¹⁾ JE. KONDRATJEW und W. KONDRATJEW, J. physik. Chem. (russ.) 14 (1940) 1528. ²⁾ PETER W. SCHENK, Z. phys. Chem. (B) 51 (1942) 113.

³⁾ H. CORDES, Z. Physik 105 (1937) 251. ⁴⁾ PETER W. SCHENK, loc. cit. und Z. Physik 106 (1937) 271.

Absorption stellt nach KONDRATJEW und KONDRATJEW ein Argument gegen die Richtigkeit der CORDESSchen Zuordnung dar. Es muß weiterhin zugegeben werden, daß die Ansicht der Autoren, der Bandenträger sei eine S_2O_2 -Molekel, sehr viel für sich hat, zumal — die Richtigkeit der Zuordnung des Spektrums des SO in Emission vorausgesetzt, woran kaum gezweifelt werden kann — die von mir gefundenen Banden dem SO nicht zugeordnet werden können. Weiterhin besteht keinerlei Grund, das Vorhandensein von S_2O_2 -Molekülen im Schwefelmonoxyd in Abrede zu stellen.

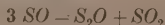
Aber die Behauptung der Autoren, das Schwefelmonoxyd bestehe ausschließlich aus S_2O_2 -Molekülen und diese Annahme beschreibe am besten alle Beobachtungen, die am Schwefelmonoxyd gemacht wurden, kann nicht unwidersprochen bleiben. Sie ist nicht mit den von mir mitgeteilten Ergebnissen der Molekulargewichtsbestimmungen zu vereinen und steht auch mit den eigenen Versuchen der Autoren im Widerspruch. Sie teilen nämlich folgenden Versuch mit, der eine sehr elegante Bestätigung unseres Befundes bildet, daß im Schwefelmonoxyd eine Verbindung der Formel $(SO)_x$ vorliegt. Sie ermittelten photometrisch (durch Messung der Intensität der SO_2 -Banden) den Partialdruck des SO_2 in einem SO_2 -haltigen Schwefelmonoxyd, das aus einem Entladungsrohr durch ein Absorptionsrohr in eine Gasfalle, in der es ausgefroren wurde, strömte. Der Gesamtdruck im Absorptionsrohr wurde mit Hilfe eines Schwefelsäuremanometers zu 6 mm H_2SO_4 bestimmt und der SO_2 -Partialdruck zu 1.5 mm H_2SO_4 gefunden. Das in der Gasfalle ausgefrorene Gas wurde analysiert. Es bestand aus 29 mg SO_2 und 8.5 mg S . Zur Auswertung dieses Versuches nehmen die Verfasser an, das Gas habe aus einem Gemisch von SO_2 und S_xO_y bestanden. Die Rechnung ergibt dann, daß $x = y$, d. h. daß das Gas ein Gemisch von SO_2 und $(SO)_x$ ist. Insoweit stellt der Versuch den wohl eindeutigsten Beweis für das Vorliegen einer stöchiometrischen Verbindung $(SO)_x$ in der Gasphase dar. Die Verfasser haben jedoch offenbar übersehen, daß der Versuch auch eine Aussage bezüglich der Größe von x zuläßt. Auf Grund der Gleichung



entsprechen nämlich die bei der Analyse gefundenen 8.5 mg S 25.5 mg $(SO)_x$. Mithin bestand das von den Verfassern untersuchte Gas aus einem Gemisch von 25.5 mg $(SO)_x$ und 12 mg SO_2 , als es durch das Absorptionsrohr strömte. Diese beiden Gase aber standen in einem Partialdruckverhältnis 4.5 : 1.5 mm, also 3 : 1. Da das Partialdruck-

verhältnis auch das Verhältnis der Molzahlen bedeutet und das Molekulargewicht der einen Komponente (SO_2) mit 64 bekannt ist, läßt sich das der anderen berechnen, und das ergibt für diese den Wert von 45.3. Diese Zahl aber liegt dem für monomeres SO zu fordernden Wert von 48 so nahe, wie man das bei Berücksichtigung der Fehlermöglichkeiten nicht besser erwarten kann und jedenfalls dem Wert von 96, wie er für S_2O_2 zu fordern ist, so weit entfernt, daß die Möglichkeit, Schwefelmonoxyd bestehe ausschließlich aus S_2O_2 -Molekülen, durch diesen Versuch als widerlegt gelten kann. Dennoch wird die Ansicht KONDRATJEWS, der Träger der Absorption sei S_2O_2 , durch dieses überraschende Ergebnis unserer Ansicht nach nicht wesentlich betroffen. Erstens kann nicht geleugnet werden, daß die Güte der Übereinstimmung der Werte von 45.3 und 48 wohl mehr zufälliger Natur ist, obwohl Verfasser mitteilen, ihre Daten seien das Mittel aus drei Versuchen. Ein Wert um 53 etwa, der nach unserem Dafürhalten durchaus innerhalb der Fehlermöglichkeiten liegt, würde bereits das Vorliegen von etwa 10% S_2O_2 ermöglichen, die eine genügende Absorption für das Auftreten der Banden ergeben können. Die von mir mitgeteilten¹⁾ Molekulargewichte von 70 widersprechen gleichfalls den Ergebnissen nicht, denn sie wurden an ruhendem Gase gemessen, in dem bereits eine weitgehende Polymerisation zu S_2O_2 eingetreten sein kann, während die Verfasser, wie dargelegt, mit strömendem Schwefelmonoxyd arbeiteten.

Somit führen diese Ergebnisse zu dem bemerkenswerten Schluß, daß das Schwefelmonoxyd unmittelbar nach seiner Bildung in der elektrischen Entladung zum mindesten innerhalb der Fehlergrenzen des Versuches aus monomerem SO besteht. Unsere Versuche, die an einem Gas vorgenommen wurden, das größenordnungsmäßig einige Minuten Zeit zu einer für SO durchaus zu erwartenden Polymerisation gehabt hatte, ergaben Werte für das Molekulargewicht um 70. Es erhebt sich nun die Frage, welcher Art diese Polymerisation ist. Grundsätzlich sind folgende Möglichkeiten denkbar: Einmal könnte es sich um ein Gleichgewicht zwischen monomerem und dimerem SO der Form $2 SO \rightleftharpoons S_2O_2$ handeln, wie man solches etwa beim NO_2 kennt. Zweitens wäre an eine irreversible Polymerisation zu S_2O_2 zu denken, und drittens wäre ein Zerfall nach



¹⁾ PETER W. SCHENK, Z. anorg. allg. Chem. 248 (1941) 297.

zu diskutieren. Die erste Möglichkeit eines Gleichgewichtes ist von KONDRATJEW und KONDRATJEW in Erwägung gezogen und auf Grund folgenden Versuches ausgeschlossen worden. Gleichgültig, welcher von beiden Partnern eines solchen Gleichgewichtes der Träger der Absorption ist, muß doch durch Messung der Intensität der Banden bei zwei genügend weit auseinander liegenden Temperaturen infolge der zu erwartenden Verschiebung des Gleichgewichtes eine Änderung der Intensität zu beobachten sein. Der Versuch ergab jedoch eine weit geringere Intensitätsänderung, als sie auf Grund einer Gleichgewichtsverschiebung hätte beobachtbar sein müssen. Damit kann die Möglichkeit eines Gleichgewichtes der oben genannten Form als ausgeschlossen gelten. Es bleiben somit lediglich die beiden anderen Möglichkeiten, und es ist durchaus denkbar, daß S_2O intermediär etwa nach $SO + S_2O_2 = S_2O + SO_2$ beim Zerfall des Schwefelmonoxyds auftritt, wie es von BASRUR SANVIJA RAO¹⁾ vorgeschlagen worden ist, zumal das Endprodukt des Zerfalls des Schwefelmonoxyds Polyschwefeloxys der Formel S_nO_{n-x} ²⁾ sind. Ein Beweis für das Vorhandensein von S_2O jedoch fehlt bisher noch durchaus. Einzig unklar bleibt jedoch immer noch, weshalb es bisher nicht gelungen ist, die Banden des SO , das nach den geschilderten Versuchen KONDRATJEWs doch zum mindesten unmittelbar nach der Entladung vorhanden sein muß, aufzufinden. Hier irgendwelche Vermutungen zu äußern, erscheint so lange zwecklos, als die Natur des Bandenträgers des von mir gefundenen Absorptionsspektrums nicht zweifelsfrei feststeht, denn so einleuchtend die Argumente KONDRATJEWs und seiner Mitarbeiter — es sei auch auf die schon in meiner letzten Publikation zitierte Abhandlung von JAKOWLEWA und KONDRATJEW³⁾ verwiesen — auch sein mögen, von einer Identifikation des Bandenträgers kann erst dann gesprochen werden, wenn die vollständige Rotationsschwingungsanalyse vorliegt, was bisher leider nicht der Fall ist.

Herrn Prof. Dr. R. SCHWARZ danke ich für sein ständiges freundliches Interesse an den Untersuchungen und Herrn Prof. Dr. W. FINKELNBURG, Darmstadt, für kritische Diskussionen.

¹⁾ BASRUR SANVIJA RAO, Proc. Ind. Acad. Sci. 10, 491. ²⁾ PETER W. SCHENK, Z. anorg. allg. Chem. 248 (1941) 297. ³⁾ V. JAKOWLEWA und W. KONDRATJEW, Acta Physicochimica URSS. 13 (1940) 241.

Über die Druckabhängigkeit der Wärmeleitung und die Bildung von Doppelmolekeln in Äthylchlorid.

Von

K. Schäfer und O. R. Foz Gazulla.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 20. 8. 42.)

Es wird eine neue Methode zur Ermittlung der Zahl der Doppelmolekeln in einem realen Gase beschrieben. Sie beruht auf der Ermittlung der Druckabhängigkeit der Wärmeleitung λ oberhalb von 50 Torr. Diese Abhängigkeit von λ hat ihre Ursache in der Dissoziation der Doppelmolekeln, so daß durch Erfassung der Temperaturabhängigkeit des Effektes die Dissoziationswärme und das Gleichgewicht der Doppelmolekeln bestimmt werden kann. Im Anschluß daran wird eine einfache Beziehung für den zweiten Virialkoeffizienten aufgestellt, die den Anteil der Schwarmbildung und der Doppelmolekeln an dem zweiten Virialkoeffizienten voneinander zu trennen gestattet. Die Methode wird am Beispiel des Äthylchlorids näher durchgeführt.

Einleitung.

Die elementaren Gleichungen für die Transportphänomene in Gasen liefern bekanntlich die Unabhängigkeit der Wärmeleitung λ von Druck. In erster Näherung wird dieses Ergebnis experimentell in demjenigen Druckgebiet bestätigt, in dem die mittlere freie Weglänge klein gegen sämtliche Apparatdimensionen ist, die bei der Messung von λ eine Rolle spielen. Genaue Bestimmungen zeigen jedoch, daß auch bei höheren Drucken, bei denen die mittlere freie Weglänge sowohl klein gegen die Apparatdimensionen als auch noch groß gegen die Moleküldurchmesser ist¹), die Wärmeleitung schwach — aber deutlich merkbar — mit steigendem Druck zunimmt²). Die Ursache dieser Erscheinung wird einmal in der Realität des Gases gesehen, zum anderen soll auch die bekannte Hemmung in der Energieübertragung Translation \rightarrow Schwingung³) an diesem Effekt beteiligt sein⁴).

¹) Diese letzte Bedingung ist erforderlich, wenn in der Beziehung $\lambda \sim 1/\lambda$

λ die mittlere freie Weglänge l noch reziprok zur Zahl $1/N$ der Molekeln pro Kubikzentimeter sein soll, so daß λ konstant gesetzt werden kann.

²) S. W. MILVERTON, Proc. Roy Soc. London (A) **150** (1935) 287. ³) Siehe

z. B. A. EUCKEN und S. AYBAR, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 195. ⁴) Siehe

etwa F. HERZFELD, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. III, 2, S. 200.

Denn die größere Zahl der Stöße, die eine Molekel bei höherem Druck erleidet, bedingt eine größere Beteiligung der Schwingungswärme am Energieaustausch und damit eine höhere Wärmeleitung als bei kleinen Drucken.

Nun läßt sich aber zeigen, daß dieser Stoßeffect nur in dem Druckgebiet einen merklichen Einfluß auf den Wert der Wärmeleitung haben kann, in dem auch der normale Druckabfall einsetzt, der dann meßbar wird, wenn die mittlere freie Weglänge mit den Apparatdimensionen vergleichbar ist¹⁾.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung ist nun, zu zeigen, daß die bei höheren Drucken gefundene Druckabhängigkeit von λ sich zwanglos als eine bloße Folge der Realität des Gases verstehen läßt.

In der elementaren Formel für die Wärmeleitung

$$\lambda = \frac{1}{3} \cdot {}^1N \cdot A \cdot c_p^0 \cdot \bar{w} \quad (1)$$

(¹N = Zahl der Molekeln pro Kubikzentimeter, A = mittlere freie Weglänge, \bar{w} = mittlere Molekulargeschwindigkeit und c_p^0 = im Mittel auf eine Molekel entfallender Anteil der Molwärme) wird der Realität des Gases bereits dadurch Rechnung getragen, daß für die mittlere freie Weglänge die SUTHERLANDSche Korrektur²⁾

$$A = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot {}^1N \cdot \sigma^2 (1 + (C'/T))} \quad (2)$$

eingeführt wird, jedoch bewirkt diese Korrektur keine Druckabhängigkeit der Wärmeleitung. Ein Einsetzen der Molwärme c_p bei dem jeweils vorliegenden Druck an Stelle von c_p^0 würde zwar eine Druckabhängigkeit liefern, jedoch widerspricht ein solches Verfahren den der Ableitung von Gleichung (1) zugrundeliegenden Vorstellungen.

Der Einfluß der Realität des Gases ist vielmehr darin zu sehen, daß sich bei höherem Druck im Gase bereits eine größere Zahl von echten Doppelmolekeln bildet, die bei ihrem Transport von den kalten Teilen des Gefäßes zu den wärmeren Teilen allmählich dissoziieren und hierdurch noch entsprechend ihrer Dissoziationswärme einen zusätzlichen Wärmetransport besorgen. Die Erhöhung der Wärmeleitung im realen Gase bei höheren Drucken hat also den gleichen Grund wie die abnorme Vergrößerung der Wärmeleitfähigkeit dissoziierender Gase, die zuerst von NERNST³⁾ eingehender untersucht wurde. Die Beziehung,

¹⁾ Messungen, die dieses zeigen, sind gleichzeitig mit dieser Arbeit am hiesigen Institut ausgeführt worden. ²⁾ Siehe z. B. K. F. HERZFELD in dem zitierten Artikel S. 175. ³⁾ W. NERNST, Boltzmann-Festschrift, Leipzig 1904, S. 904.

die wir für die Druckabhängigkeit von λ benutzen werden, besitzt eine ähnliche Gestalt wie die bei NERNST (loc. cit.) angegebene Formel. Sie ist jedoch insofern handlicher, als eine besondere Bestimmung oder Abschätzung des Diffusionskoeffizienten der Doppelmolekeln hier wegfällt. Die Untersuchung der Druckabhängigkeit der Wärmeleitung liefert uns demnach einen Anhalt über die Zahl der echten Doppelmolekeln in einem Gase.

Die Abweichung der Zustandsgleichung eines Gases vom idealen Gasgesetz beruht nun auf zwei Effekten: 1. auf der sogenannten Schwarmbildung, d. i. die Tatsache, daß die Molekeln wegen der zwischen ihnen herrschenden Attraktionskräfte geringere gegenseitige Abstände einnehmen als beim idealen Gas, und 2. auf der Bildung von echten Doppelmolekeln (sofern von Mehrfachmolekeln abgesehen werden kann). Die Messung statischer Größen (Virialkoeffizient, Molwärme unter Druck usw.) gestattet es nicht, diese beiden Effekte voneinander zu trennen: wohl gelingt dies jetzt unter Zuhilfenahme eines kinetischen Phänomens, nämlich der Wärmeleitung.

Es wurden darum neben der Druckabhängigkeit eines stark realen Gases, nämlich des Äthylchlorids, auch einige Virialkoeffizienten gemessen, die es gestatten, bei diesem speziellen Gase den Einfluß der beiden Effekte voneinander zu trennen und zu zeigen, daß die Druckabhängigkeit von λ nur durch die Doppelmolekeln bedingt ist.

Apparatur und Prinzip der Meßmethode.

Die Messung der Wärmeleitfähigkeit erfolgte im wesentlichen nach der Methode von SCHLEIERMACHER-EUCKEN¹⁾. Ein zylindrischer Metallblock war mit einer 3 mm breiten Bohrung versehen, in der ein 0.05 mm dicker, etwa 10 cm langer Platindraht zentrisch montiert war. Wird der Draht mit der elektrischen Energie $E \cdot i$ (E angelegte Spannung, i Stromstärke) gespeist, so ist seine Übertemperatur bzw. seine elektrische Widerstandserhöhung ΔW einerseits proportional zu $E \cdot i$ und zum anderen umgekehrt proportional zu λ , so daß also

$$\lambda \sim \frac{E \cdot i}{\Delta W} \quad (3)$$

gesetzt werden kann. Der Proportionalitätsfaktor hängt nur von der

¹⁾ A. SCHLEIERMACHER, Wied. Ann. **34** (1888) 623; **36** (1889) 346. A. EUCKEN, Ann. Physik (4) **34** (1911) 190, Physik. Z. **12** (1911) 1102.

Geometrie des Apparates ab und kann durch eine Eichmessung mit Luft ermittelt werden. Es gilt dann

$$\frac{\lambda_x}{\lambda_L} = \frac{(E \cdot i)_x \Delta W_L}{(E \cdot i)_L \Delta W_x}, \quad (4)$$

wenn die mit dem Index x versehenen Größen sich auf die Messung mit dem Versuchsglas und die mit dem Index L versehenen auf die mit dem Vergleichsglas (trockene Luft) beziehen. Aus dem bekannten Wert von λ_L ergibt sich dann λ_x . Da der Schwerpunkt der Wärmeleitfähigkeitsmessungen auf der Erfassung der prozentualen Druckabhängigkeit von λ lag und die Druckabhängigkeit zwischen den kleinsten und höchsten Drucken nur wenige Prozente betrug, so genügte ein einfaches Wärmeleitfähigkeitsgefäß ohne die Anbringung eines zweiten kurzen Vergleichsdrahtes zur Berücksichtigung des Einflusses der Abkühlung an den Drahtenden.

Durchführung, Protokoll und Auswertung einer Wärmeleitfähigkeitsmessung.

Die Ausführung einer Messung geschah dann in der Weise, daß in das mittels einer Quecksilberdiffusionspumpe evakuierte Versuchsgefäß W (Abb. 1) aus dem Vorratsbehälter V eine Gasmenge eingelassen wurde, deren Druck am Manometer M abgelesen werden konnte.

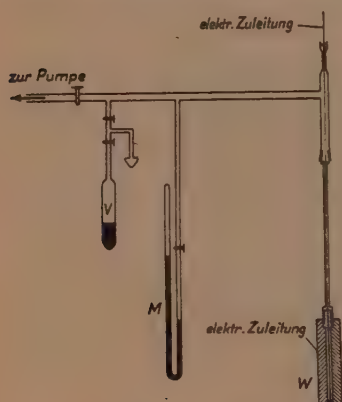


Abb. 1. Apparatur zur Messung der Wärmeleitfähigkeit.

Die elektrische Messung erfolgte einerseits durch Bestimmung des Widerstandes des Platindrahtes mit Hilfe der WHEATSTONEschen Brücke und durch Messung des Spannungsabfalles E längs des Drahtes durch Kompensation. Bei den bei konstanter Temperatur erfolgenden Meßreihen wurde zunächst bei hohem Druck (etwa 1 Atm.) gemessen und dann der Druck schrittweise bis auf etwa 2 bis 3 mm erniedrigt; zum Schluß jeder Meßreihe wurde dann noch eine Messung bei hohem Druck vorgenommen, um den Anschluß an die erste Beob-

achtung und mithin eine Kontrolle der ganzen Serie zu erhalten. Das Protokoll einer Einzelmessung hat dann folgendes Aussehen:

Badtemperatur $\vartheta = 21.4^{\circ} \text{C}$. Druck $p = 747 \text{ mm Hg}$.

Spannungsabfall E	Widerstand W
0.4352 Volt	6.0959 Volt
0.2800 „	6.0061 „
0.1623 „	5.9624 „

Die Auswertung einer solchen Reihe¹⁾ gestaltet sich im Anschluß an Gleichung (3) wie folgt: Zur Ermittlung von ΔW müßte zunächst der Widerstand berechnet werden, der der Heizstromstärke $i \rightarrow 0$ entspricht, das ist jedoch nicht erforderlich, denn nach Gleichung (3) kann man — wenn der Draht nicht zu stark aufgeheizt wird — die Größen $E \cdot i$ und ΔW einander proportional setzen:

$$E \cdot i = \gamma \cdot \lambda \cdot \Delta W, \quad (5)$$

wo γ eine Apparatkonstante ist. Dann folgt:

$$\lambda = \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{d(E \cdot i)}{d(\Delta W)} \quad (6)$$

oder
$$\lambda \sim \frac{d(E^2/W)}{d(\Delta W)}, \quad (7)$$

wenn wir $i = E/W$ einführen und die Apparatkonstante ebenso wie in Gleichung (3) nicht besonders bezeichnen. Die in Gleichung (7) verwendeten Größen $d(\Delta W)$ und $d(E^2/W)$ sind aber die Differenzen, die sich aus den direkt gemessenen Größen bei verschiedenen hohen Aufheizungen des Drahtes ergeben. Wenn wir also die ersten beiden Meßpunkte des angegebenen Protokolls miteinander koppeln, entsteht so

$$\lambda \sim \frac{0.4352^2}{6.0959} - \frac{0.2800^2}{6.0061}$$

oder
$$\lambda \sim 0.2006.$$

Bei Kombination der letzten beiden Daten erhält man den nur wenig verschiedenen Wert

$$\frac{0.2800^2}{6.0061} - \frac{0.1623^2}{5.9624}$$

$$0.1976.$$

¹⁾ Die hier angegebenen Zahlwerte sind bereits Mittelwerte verschiedener Einzelbeobachtungen.

Der Unterschied zwischen beiden beruht aber nicht auf zufälligen Fehlern, sondern entspricht dem Temperaturkoeffizienten der Wärmeleitung, denn die Wärmeleitung, die so erhalten wird, ist eigentlich der Mitteltemperatur des Drahtes zuzuordnen, die der Draht beim Heizen mit Spannungen von 0'43 und 0'28 Volt bzw. von 0'28 und 0'16 Volt besitzt. Es wurde darum die Wärmeleitfähigkeit immer bei etwa der gleichen Überhitzung des Drahtes gemessen und nur solche Werte miteinander verglichen, die unter gleichen Bedingungen erhalten waren, die also der gleichen Temperatur des Heizdrahtes zuzuordnen waren. Die Vergleichsmessung mit Luft lieferte bei der gleichen Temperatur den Wert

$$\lambda_L \sim 0'422.$$

Da der Absolutwert der Wärmeleitfähigkeit bei dieser Temperatur zu $\lambda_L = 0'0000635$ cal/cm grad sec angegeben wird¹⁾, folgt aus der Proportion

$$\lambda_x : \lambda_L = 0'2006 : 0'422 = \lambda_x : 0'0000635$$

also

$$\lambda_x = 0'0000301_9 \text{ cal/cm grad sec.}$$

Reinigung der Versuchssubstanzen.

Das untersuchte Äthylchlorid war das Präparat, das für medizinische Zwecke (nach Dr. HERNING) erhältlich ist, es wurde vor der Messung noch einmal durch Destillieren und Abpumpen von eingeschlossenen Gasresten gereinigt. Eine anschließend ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung nach REGNAULT ergab — extrapoliert auf den idealen Zustand — ein Molekulargewicht von 64,2 an Stelle des theoretischen von 64,5, so daß die Substanz eine für die vorliegende Untersuchung hinreichende Reinheit besaß.

Ergebnisse.

Die Tabellen 1 und 2 enthalten die Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsmessungen bei Badtemperaturen von 0° und 21'4° C in Abhängigkeit vom Druck.

Tabelle 1. Wärmeleitfähigkeit von Äthylchlorid bei einer Badtemperatur von 0° C.

p (Torr)	(cal/cm grad sec)		(cal/cm grad sec)	
435	0'0000272 ₅	Mittlere Draht- temperatur 3'4° C	0'0000274 ₄	Mittlere Draht- temperatur 5'5° C
206	0'0000268 ₁		0'0000270 ₆	
90	0'0000264 ₈		0'0000269 ₂	
42	0'0000265 ₆		0'0000269 ₃	
11'5	0'0000256 ₃		0'0000262 ₅	
5'0	0'0000241 ₄		0'0000248 ₀	
2'7	0'0000219 ₄		0'0000226 ₄	
431	0'0000270 ₆		0'0000276 ₅	

¹⁾ Siehe z. B. LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Aufl., Tabelle 272.

Tabelle 2. Wärmeleitfähigkeit von Äthylchlorid bei einer Badtemperatur von 21.4° C.

p (Torr)	(cal/cm grad sec)		(cal/cm grad sec)	
747	0.0000298 ₂	Mittlere Draht- temperatur 25.1° C	0.0000301 ₁	Mittlere Draht- temperatur 26.4° C
399	0.0000297 ₄		0.0000300 ₄	
196	0.0000299 ₁		0.0000299 ₁	
97	0.0000294 ₃		0.0000298 ₂	
45	0.0000294 ₂		0.0000298 ₂	
12.0	0.0000284 ₁		0.0000287 ₁	
3.8	0.0000260 ₁		0.0000262 ₂	
746	0.0000298 ₂		0.0000303 ₂	

Neben den hier angegebenen Meßreihen bei 0° und 21.4° C wurde auch noch eine bei 76.5° C ausgeführt, die jedoch keine meßbare Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit zwischen 160 und 760 mm Hg mehr ergab und darum nicht besonders in Tabellenform aufgeführt werden soll¹⁾. Die Genauigkeit der einzelnen Meßreihen ist verschieden, die mittleren Fehler der Reihen mit stärkerer Überhitzung (letzte Spalten) betragen weniger als 1/3%, während die mittleren Fehler der anderen Reihen etwas größer sind, was daran liegt, daß bei kleiner Stromstärke die elektrischen Messungen nicht die gleiche Empfindlichkeit besitzen.

Man sieht, daß die Messungen bis in das Druckgebiet erstreckt wurden, in dem bereits der durch die Apparatdimensionen bedingte Druckabfall merklich wird. Es geschah dies, um eine mögliche Beeinflussung des bei höheren Drucken liegenden Effektes durch diesen durch den Temperatursprung bedingten Effekt erfassen zu können. Da nun die bei niedrigen Drucken liegende Druckabhängigkeit in erster Näherung, d. h. falls nicht zu allzu kleinen Drucken übergegangen wird, proportional $1/p$ ist, versuchen wir die Wärmeleitung bei vorgegebener Temperatur durch eine Funktion der Gestalt

$$\lambda = \lambda_0 + \varepsilon p - \beta/p \quad (8)$$

darzustellen, wobei jetzt ε und β Temperaturfunktionen sind. Dabei ist der hier interessierende Koeffizient die Größe ε , die gemäß S. 300 den Einfluß der Realität des Gases wiedergibt. Es ergeben sich folgende Werte von λ_0 , ε und β bei den beiden Badtemperaturen:

0° C

$$\lambda_0 \cdot 10^5 = 2.67_2$$

$$\varepsilon \cdot 10^5 = 2.0_3$$

$$\beta \cdot 10^5 = 1.1_1$$

21.4° C

$$\lambda_0 \cdot 10^5 = 0.0000298_1$$

$$\varepsilon \cdot 10^5 = 0.65_3$$

$$\beta \cdot 10^5 = 1.3_1$$

¹⁾ Die Wärmeleitung betrug bei dieser Temperatur $\lambda = 0.0000389$ cal/cm grad sec.

Die Wärmeleitungen beziehen sich dabei jedoch wegen der Überhitzung des Drahtes über die Badtemperatur auf mittlere Temperaturen von 5.5° und 26.4° C. Der Druck ist hier ebenso wie in den Tabellen 1 und 2 in Torr gemessen.

Dichtemessungen.

Neben den Wärmeleitfähigkeitsmessungen wurden noch einige Dichtemessungen nach der Methode von REGNAULT durchgeführt, da ja die Druckabhängigkeit von λ mit der Realität des Gases in Zusammenhang gebracht werden sollte.

Die Wägungen wurden in einem Glaskolben von 336.3 cm^3 durchgeführt, der vermittelt eines Schliffes in die obige Apparatur angesetzt wurde, so daß der Druck im Kolben direkt an dem Manometer abgelesen werden konnte. Nach der Formel

$$p \cdot v = \frac{m}{M} RT + \frac{m}{M} Bp \quad (9)$$

(m = Gasmenge im Kolben, M = Molekulargewicht, p = Druck, v = Volumen, T = Temperatur und R = Gaskonstante) wurden die Dichtemessungen auf den zweiten Virialkoeffizienten B umgerechnet. Der hierbei verwendete Wert für M wurde durch Extrapolation von verschiedenen, bei gleicher Temperatur gemessenen ($p \cdot v$)-Werten auf $p=0$ zu $M=64.18$ bestimmt.

Ergebnisse der Dichtemessungen.

Die aus den Dichtemessungen erhaltenen Werte des Virialkoeffizienten finden wir in Tabelle 3. Sie stellen Mittelwerte mehrerer

Tabelle 3. Virialkoeffizienten von Äthylchlorid.

T	B
273.1 ₅	— 1092 cm^3
293.4 ₀	— 898 „
348.8	— 648 „
367.7	— 597 „
373.1	— 552 „

Einzelmessungen dar, die bei den beiden tiefsten Temperaturen um weniger als 5 bis 10 cm^3 von dem angegebenen Mittelwert abweichen. Die Genauigkeit der bei den höheren Temperaturen erhaltenen Ergebnisse ist auf 10 bis 15 cm^3 einzuschätzen¹⁾.

¹⁾ Für die Messung der B -Werte oberhalb 293.4° sind wir Fräulein H. JAHN zu Dank verpflichtet.

Druckabhängigkeit von λ und die Realität des Gases.

Um den Zusammenhang zwischen der Realität des Gases und der Druckabhängigkeit der Wärmeleitung zu ermitteln, gehen wir von folgendem Bilde aus:

Wir denken uns, wie schon auf S. 300 angedeutet, das Gas als eine Mischung aus Einfach- und Doppelmolekeln. Da das Gleichgewicht zwischen diesen Molekelarten vom Gesamtdruck abhängt, wird auch die Wärmeleitung durch die Druckänderung beeinflusst. Die Erklärung und auch die später erhaltene Endformel besitzt darum eine große Ähnlichkeit mit der von NERNST gegebenen Beziehung für die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitung dissoziierender Gase im eigentlichen Dissoziationsgebiet¹⁾. Wir setzen im Einklang mit den üblichen gaskinetischen Formeln für die Wärmeleitung in einer Gasmischung²⁾

$$\lambda_1 = \frac{1}{3} \cdot {}^1N A_1 \bar{w}_1 c_{v_1} + \frac{1}{3} \cdot {}^1N A_2 \bar{w}_2 c_{v_2}, \quad (10)$$

wo 1N_1 , 1N_2 die Zahl der Einfach- bzw. Doppelmolekeln in der Volumeneinheit \bar{w}_1 , \bar{w}_2 die entsprechenden mittleren Molekulargeschwindigkeiten, c_v die Wärmekapazität pro Molekel (= Molwärme: LOSCHMIDTSche Zahl) und A_1 bzw. A_2 die mittlere freie Weglänge nach MAXWELL bedeutet. Der Faktor $1/3$, der in obigen Formeln verwandt wird, ist im Rahmen der genaueren gaskinetischen Theorien zwar durch einen höheren Faktor zu ersetzen³⁾; da wir aber später nur die prozentuale Druckabhängigkeit von λ berechnen wollen, spielt die genaue Größe dieses konstanten Faktors für uns keine entscheidende Rolle.

Die mittlere freie Weglänge in einer Gasmischung wird nun durch

$$A_1 = \frac{1}{\pi ({}^1N_1 \sigma_{11}^2 \sqrt{2} + {}^1N_2 \sigma_{12}^2 \sqrt{1 + (M_1/M_2)})} \quad (11)$$

und
$$A_2 = \frac{1}{\pi ({}^1N_1 \sigma_{12}^2 \sqrt{1 + (M_2/M_1)} + {}^1N_2 \sigma_{22}^2 \sqrt{2})}$$

($\pi \sigma_{11}^2$ = Wirkungsquerschnitt beim Stoß 1—1; $\pi \sigma_{22}^2$ beim Stoß 2—2 und $\pi \sigma_{12}^2$ beim Stoß 1—2) gegeben⁴⁾.

¹⁾ W. NERNST, Boltzmann-Festschrift, Leipzig 1904, S. 904.

²⁾ Siehe

z. B. J. JEANS, Dyn-Theorie der Gase, S. 369.

³⁾ Siehe z. B. A. EUCKEN,

Lehrbuch der chemischen Physik II, 1. S. 324.

⁴⁾ Siehe z. B. J. JEANS, Dyn-

Theorie der Gase, S. 320, und A. EUCKEN, Lehrbuch der chemischen Physik II, 1. S. 313.

Damit erhalten wir für λ , wenn wir noch bedenken, daß bei Einführung des Assoziationsgrades α der Reaktion $2C_2H_5Cl = (C_2H_5Cl)_2$ gilt. ${}^1N_1 : {}^1N_2 : ({}^1N_1 + {}^1N_2) = (1-\alpha) : \alpha/2 : (1-(\alpha/2))$

$$\lambda = \frac{\bar{w}_1}{3\pi\sigma_{11}^2} \left[\frac{(1-\alpha)c_{v_1}}{(1-\alpha)\sqrt{2} + \frac{\alpha}{2}\frac{\sigma_{12}^2}{\sigma_{11}^2}\sqrt{\frac{3}{2}}} + \frac{\frac{\alpha}{2}c_{v_2} \cdot \frac{\bar{w}_2}{\bar{w}_1}}{(1-\alpha)\frac{\sigma_{12}^2}{\sigma_{11}^2}\sqrt{3} + \frac{\alpha}{2}\frac{\sigma_{22}^2}{\sigma_{11}^2}\sqrt{2}} \right]. \quad (12)$$

Beachten wir hier, daß wegen $M_2 = 2M_1$ gilt $\bar{w}_1 = \sqrt{2} \cdot \bar{w}_2$, so finden wir schließlich:

$$\lambda = \frac{\bar{w}_1 c_{v_1}}{3\pi\sigma_{11}^2\sqrt{2}} \left[\frac{1-\alpha}{1-\alpha + \frac{\alpha}{2}\frac{\sigma_{12}^2}{\sigma_{11}^2}\sqrt{\frac{3}{4}}} + \frac{\frac{\alpha}{2}\frac{c_{v_2}}{c_{v_1}}}{(1-\alpha)\frac{\sigma_{12}^2}{\sigma_{11}^2}\sqrt{3} + \frac{\alpha}{2}\frac{\sigma_{22}^2}{\sigma_{11}^2}\sqrt{2}} \right]. \quad (13)$$

Das Verhältnis der Wirkungsquerschnitte $\sigma_{12}^2/\sigma_{11}^2$ können wir leicht abschätzen, wenn wir bedenken, daß zwei gleiche Kugeln, die derart ineinandergelegt werden, daß der Mittelpunkt der einen Kugel auf den Rand der zweiten fällt¹⁾, von zwei Seiten eine Fläche darbieten, die ≈ 1.6 mal so groß ist wie die Fläche, die eine einzelne Kugel von diesen Seiten darbietet, während die Kugeln von der dritten senkrecht dazu gelegenen Seite eine Fläche von der gleichen Größe wie eine einfache Kugel darbieten. Im Mittel wird man darum mit

$$\frac{\sigma_{12}^2}{\sigma_{11}^2} = \frac{1}{3}(2 \cdot 1.6 + 1.0) = 1.4$$

rechnen können, woraus sich mit $\sigma_{12} = 1/2(\sigma_{11} + \sigma_{22})$ ergibt: $\sigma_{22}^2/\sigma_{11}^2 = 1.87$. Dann folgt, wenn noch wegen der Kleinheit von α ein Bruch der Gestalt $1/(1-\beta\alpha) = 1 + \beta\alpha$ gesetzt wird und die in α quadratischen Glieder vernachlässigt werden:

$$\lambda = \frac{\bar{w}_1 c_{v_1}}{3\pi\sigma_{11}^2\sqrt{2}} \left[1 - 0.606\alpha + 0.206\alpha \frac{c_{v_2}}{c_{v_1}} \right]. \quad (14)$$

Da wir hier durchweg einen kleinen Assoziationsgrad zu erwarten haben, können wir mit der Gleichgewichtskonstanten $p_1^2/p_2 = K_p$, wo p_1 und p_2 die Partialdrucke der Einzel- und Doppelmolekeln sind, setzen:

$$\alpha = 2p/K_p.$$

Die Molwärme der Doppelmolekeln setzen wir bei der vorliegenden großen Molekel gleich dem Doppelten der Einfachmolekel, soweit

¹⁾ Bei der direkten Berührung zweier molekularer Kugeln fällt ja der Mittelpunkt jeder Molekel auf den Rand der Kugel, die man mit dem Durchmesser um den Mittelpunkt der anderen Molekel legt.

eine zusätzliche Dissoziation bei der Erwärmung außer Acht gelassen wird. Diese Dissoziation erhöht jedoch die für die Doppelmolekeln einzusetzende Molwärme sehr beträchtlich¹⁾. In der Gas-mischung gilt nämlich für die Wärmekapazität, wenn N_0 die Teilchenzahl im total dissoziierten Zustande bezeichnet

$$\left. \begin{aligned} c_{v,M} &= N_0 \left[(1 - \alpha) c_{v_1} + \frac{\alpha}{2} \cdot 2 c_{v_1} - \frac{d(\alpha/2)}{dT} \frac{W_e}{N_L} \right] \\ &= N_0 \left[(1 - \alpha) c_{v_1} + \frac{\alpha}{2} \left\{ 2 c_{v_1} - \frac{1}{\alpha/2} \frac{d(\alpha/2)}{dT} \frac{W_e}{N_L} \right\} \right] \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

wenn man bedenkt, daß $-\frac{d(\alpha/2)}{dT}$ die Zunahme des Dissoziationsgrades der Doppelmolekel bedeutet.

Hier ist die in der geschweiften Klammer zusammengefaßte Größe nach Multiplikation mit der LOSCHMIDTSchen Zahl N_L die Molwärme der Doppelmolekeln unter Berücksichtigung des zunehmenden Dissoziationsgrades; da jetzt

$$-\frac{d \ln \alpha}{dT} = -\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{W_p}{RT^2}$$

gilt, so folgt schließlich mit der Molwärme C_{v_1}

$$\lambda = \frac{w_1 c_{v_1}}{3 \pi \sigma_{11}^2 \sqrt{2}} \left[1 - \frac{0.212 p}{K_p} + \frac{0.824 p}{K_p} \left(1 + \frac{W_p W_e}{2 RT^2 C_{v_1}} \right) \right] \quad (16)$$

oder, wenn wir jetzt statt $W_p \cdot W_e$ einfach W^2 setzen:

$$\lambda = \text{const.} \cdot \left[1 - \frac{0.388 p}{K_p} + \frac{0.824 p}{K_p} \frac{W^2}{2 RT^2 C_{v_1}} \right]. \quad (16a)$$

Man erkennt, daß λ linear mit dem Druck ansteigt, da das Glied mit W^2 hier den Ausschlag gibt²⁾. Bezeichnen wir jetzt den Faktor vor p in der eckigen Klammer in (16a) mit $\delta(T)$, so gilt:

$$\ln \delta = -\ln K_p + \ln \left(\frac{0.412 W^2}{RT^2 C_{v_1}} - 0.388 \right) \quad (17)$$

und damit

$$\frac{\partial \ln \delta}{\partial T} = -\frac{W_p}{RT^2} + \frac{0.824}{0.412} \frac{dW}{dT} \frac{W}{C_{v_1}} - \frac{0.824}{0.388} \frac{T \cdot C_{v_1}}{R^2 T^4} - \frac{0.412}{RT^2} \frac{dC_{v_1}}{dT} \quad (17a)$$

Man überzeugt sich nun leicht davon, daß bei einer Molwärme von 14 bis 15 cal³⁾ und einer mutmaßlichen Wärmetönung von 5 bis 10 kcal das zweite Glied nur wenige Prozente des ersten ausmacht,

¹⁾ Vgl. hierzu auch A. ECKEN, Lehrbuch der chemischen Physik II, 1, S. 300, und A. ECKEN, Energie und Wärmeinhalte, Leipzig 1929, S. 479. ²⁾ Andernfalls dürfte die Druckabhängigkeit von λ nicht mehr feststellbar sein. ³⁾ Siehe LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Aufl.; Tabelle 259.

es genügt darum, in erster Näherung W_p bzw. W aus $\frac{\partial \ln \delta}{\partial T} = -\frac{W_p}{RT^2}$ zu bestimmen. Aus der Zusammenstellung auf S. 305 ergibt sich für

$$\delta = \varepsilon/\lambda_0 \quad \delta(5.5^\circ) = 0.77 \cdot 10^{-4} \text{ und } \delta(26.4^\circ) = 0.22 \cdot 10^{-4},$$

$$\text{also} \quad -\frac{\partial \ln \delta}{\partial T} = -\frac{\Delta \ln \delta}{\Delta T} = \frac{\ln 77/22}{20.9} = 0.0599.$$

Mit dem hieraus folgenden Wert von $W_p = 9900$ cal berechnet man mit einigermaßen plausiblen Werten für dW/dT und dC_{v1}/dT , daß das zweite Glied in Gleichung (17a) etwa den Wert -0.01 besitzt, d. h. wir erhalten unter Beachtung dieses Gliedes in zweiter Näherung $W_p/RT^2 = -0.050$, oder $W_p = 8200$ cal. Aus Gleichung (17) ergibt sich dann für 5.5°C

$$-4.11_4 = -\log K_p + 1.05 \quad \text{oder} \quad \log K_p = 5.16 \quad (18)$$

d. h. $\log K_p = -\frac{8200}{4.573 \cdot T} + 8.70$ (wenn jetzt K_p in Atmosphären anstatt in Millimetern gemessen wird).

Hiermit sind wir jetzt in der Lage, die Zahl der Doppelmolekeln bei jeder Temperatur und jedem Druck in einem unsere Versuchsbedingungen umfassenden Gebiet zu berechnen. Um den Vergleich mit den Dichtemessungen besser durchführen zu können, berechnen wir den Einfluß der Doppelmolekeln auf den Virialkoeffizienten. Bezeichnen wir jetzt mit B_1 den Teil des Virialkoeffizienten, soweit er durch die Schwarmbildung¹⁾ verursacht ist, so gilt für die Zustandsgleichung

$$p \cdot (V - B_1) = nRT = n \cdot N_L kT, \quad (19)$$

¹⁾ Zur Erläuterung des Wortes Schwarmbildung sei gesagt, daß es sich hierbei um die Abweichung vom idealen Gasgesetz handelt, die lediglich durch die VAN DER WAALS-LONDONSCHEN Attraktionskräfte bedingt ist und bei der von der Bildung von Doppelmolekeln in dem hier vorliegenden Temperaturgebiet als seltenem Akt abgesehen werden darf. Die Abweichung vom Gasgesetz als Folge dieser Kräfte beruht darin, daß die Einzelteilchen zwischen den einzelnen Stößen mit Nachbarn nicht mehr als frei angesehen werden können. (Vgl. hierzu A. ECKEN, Z. physik. Chem., BODENSTEIN-Festband, 1931, S. 432. Im Gegensatz hierzu wird die hier betrachtete Doppelmolekülbildung durch andersartige stärkere Kräfte von kurzer Reichweite bewirkt, bei denen eine wesentlich festere Doppelmolekülbildung freilich nur dann zustande kommt, wenn die Molekeln sich in bestimmter Weise zueinander orientieren. Die fraglichen Kräfte sind zum Teil sicher Dipolkräfte, da die Assoziation zu Doppelmolekeln vornehmlich an Dipolsubstanzen gebunden ist. Der Ausdruck „Schwarmbildung“ ist nicht glücklich gewählt, besser wäre vielleicht die Bezeichnung „Kometeneffekt“, da es sich beim Stoß der Teilchen ohne Bildung von Doppelmolekeln um eine Bewegung ähnlich der eines Kometen um die Sonne handelt.

wo V das Molvolumen und $n \cdot N_L$ die Zahl der frei im Gase beweglichen Partikel bei insgesamt einem Mol Gas (bezogen auf Einfachmolekeln) ist. Setzen wir also mit dem Assoziationsgrad α wieder $n = (1 - \alpha/2)$, so gilt also

$$p(V - B_1) = \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right) RT = RT - \frac{RT}{K_p} \cdot p. \quad (20)$$

Aus der Definitionsgleichung (9) des zweiten Virialkoeffizienten folgt mithin:

$$B = B_1 - \frac{RT}{K_p} = B_1 - \frac{RT}{10^{8.70}} \cdot 10^{8200/4573 T} \quad (21)$$

Bei den in Tabelle 3 angegebenen Temperaturen besitzt das letzte Glied der Gleichung (21) die Werte 162 cm^3 ; 62 cm^3 ; 8 cm^3 ; 4 cm^3 und 4 cm^3 . Der auf die Schwarmbildung zurückzuführende Anteil B_1 des Virialkoeffizienten besitzt also die Werte -932 cm^3 ; -836 cm^3 ; -640 cm^3 ; -593 cm^3 und -548 cm^3 . Die Theorien des zweiten Virialkoeffizienten berücksichtigen meist nur den Einfluß der Schwarmbildung¹⁾ und führen zu recht unübersichtlichen Formeln für B_1 , eine numerische Berechnung zeigt jedoch, daß man für den Fall einfacher VAN DER WAALS-LONDONScher Molekularattraktion dann für B_1 mit guter Annäherung einen einfachen CALLENDARSchen Ausdruck mit dem Exponenten $\alpha = 1.5$, also

$$B_1 = b - \frac{a}{T^{1.5}} \quad (22)$$

einsetzen kann²⁾, wobei die Größe b mit dem Molvolumen der Flüssigkeit in der Nähe des Schmelzpunktes praktisch übereinstimmt. Da das Flüssigkeitsvolumen des C_2H_5Cl in der Nähe des Siedepunktes 70 cm^3 beträgt, so setzen wir hier $b \approx 65 \text{ cm}^3$. Mit $a = 4.54 \cdot 10^6$ erhalten wir dann für B_1 und B bei den in Tabelle 3 angegebenen Temperaturen die Werte

T°	B_1 cm^3	B cm^3
273.15	-940	-1102
293.4	-838	-900
348.8	-632	-640
367.7	-579	-583
373.1	-563	-567

die bereits befriedigend mit den gemessenen übereinstimmen. Die starken Abweichungen des zweiten Virialkoeffizienten vom normalen

¹⁾ Siehe z. B. J. E. LENNARD-JONES, Proc. Roy. Soc. London (A) **106** (1924) 463.

²⁾ Vgl. hierzu A. ECKEN, Lehrbuch der chemischen Physik II, 1, S. 219.

Verhalten (d. h. Exponenten $x > 1.5$ in der CALLENDAR-Formel) läßt sich nunmehr beim Äthylchlorid zwanglos als Folge der Assoziation zu Doppelmolekeln verstehen¹⁾.

Ausblick auf andere Gase.

Es liegt im Anschluß an die letzte Bemerkung nahe, noch bei anderen Gasen mit abnormem Verhalten des zweiten Virialkoeffizienten die Ursache hierfür in einer starken Assoziation zu sehen. So zeigt z. B. auch der zweite Virialkoeffizient des Wasserdampfes eine wesentlich stärkere Temperaturabhängigkeit, als es dem Normalfall entspricht. Nach COLLINS und KEYES sowie DAVIS und KLEINSCHMIDT²⁾ kann man näherungsweise zwischen 350 und 540° K setzen:

$$B = 43 - \frac{8.66 \cdot 10^{12}}{T^{1.5}} \text{ (cm}^3\text{)}. \quad (23)$$

Jedoch zeigt sich, daß bei 600° K der zweite Virialkoeffizient einem normalen Verhalten näherkommt. Versuchen wir nun in Analogie zu Gleichung (21) und (22) den zweiten Virialkoeffizienten des Wasserdampfes durch eine Superposition einer Exponentialfunktion und einer Potenz $T^{-1.5}$ darzustellen, so werden wir etwa auf folgende Beziehung geführt:

$$B = 30 - \frac{5.5 \cdot 10^5}{T^{1.5}} - \frac{RT}{1.71 \cdot 10^5} \cdot e^{\frac{5700}{RT}}. \quad (24)$$

¹⁾ Beachtet man, daß man in Gleichung (10) an Stelle der Faktoren 13 für die Einfach- und Doppelmolekeln etwas verschiedene Faktoren einzusetzen hat, die sich in unserem Beispiel etwa wie 1.30:1.15 verhalten, so ist in den Gleichungen (16a) und (17) 0.484 bzw. 0.728 bzw. 0.364 an Stelle von 0.388 bzw. 0.824 bzw. 0.412 und in Gleichung (14) 0.182 an Stelle von 0.206 zu schreiben. Nach Gleichung (17a) hat diese Änderung auf W_p praktisch keinen Einfluß, da die entscheidenden Glieder in Zähler und Nenner dort in gleicher Weise geändert werden. Es ist dann lediglich in (21) $10^{8.65}$ an Stelle von $10^{8.70}$ zu schreiben. Mit $a = 4.46 \cdot 10^6$ an Stelle von $4.54 \cdot 10^6$ in (22) erhält man dann innerhalb der Fehlergrenzen mit der gleichen Genauigkeit wie oben eine Darstellung der B -Werte.

²⁾ S. C. COLLINS und F. G. KEYES, Proc. Amer. Acad. Arts u. Sci. 72 (1936) 37) 284, sowie H. N. DAVIS und R. V. KLEINSCHMIDT, Mech. Engin. 48 (1926) 144. Es handelt sich bei diesen Autoren um Messungen des isothermen Drossel-effektes und des JOULE-THOMSON-Effektes, aus denen man den zweiten Virialkoeffizienten berechnen kann. (Wegen der Umrechnung vgl. A. ECKEN, Lehrbuch der chemischen Physik II, 1, S. 57 und 247.) Eine direkte Messung des zweiten Virialkoeffizienten des Wasserdampfes liefert wegen seiner starken Adsorption an den Gefäßwänden ungenaue Werte. Eine besondere Umrechnung dieser Effekte auf den zweiten Virialkoeffizienten (Gleichung (23)) konnten wir uns im Rahmen dieser Arbeit er-

Die Werte, die sich hiermit für den zweiten Virialkoeffizienten in dem Intervall zwischen 400° und 550° K ergeben, weichen nur um wenige Kubikzentimeter von den nach Gleichung (23) berechneten ab. Man findet z. B. nach Gleichung (24) die B -Werte: -295 (400°); -157 (450°); -95 (500°) und -65 (550°) und nach Gleichung (23) die Werte -295 ; -168 ; -95 und -52 .

Für die Gleichgewichtskonstante K_p bei $T = 357^\circ$ K ergibt sich dann der Wert $1.71 \cdot 10^5 \cdot 10^{-5700/4.573 T} = 54$. Aus Gleichung (16a) entnimmt man bei dieser Temperatur für $\delta(T)$ mit $C_v = 6.1$ cal und $W = 5300$ cal den Wert:

$$\delta = \frac{1}{54} \left[\frac{0.824 \cdot 5300^2}{2 \cdot 1.986 \cdot 357^2 \cdot 6.1} - 0.388 \right] = 0.13,$$

d. h. bei 84° C sollte die Wärmeleitung bei einer Druckänderung von 1 Atm. um 13% zunehmen, dies entspricht etwa der Zunahme um 6%, die MILVERTON (loc. cit.) bei dieser Temperatur und einer Druckänderung von 300 Torr beobachtet hat.

Von MILVERTON wurde die Abhängigkeit von λ mit dem Druck beim Wasserdampf auch bei höheren Temperaturen untersucht. Seine Angaben lassen jedoch keinen eindeutigen Schluß über die Größe von W_p zu, da $\delta(T)$ bei ihm zwischen 84° und 92° sehr stark abnimmt, dann aber praktisch konstant bleibt. Eine Nachprüfung dieses Verhaltens des Wasserdampfes wäre darum wünschenswert.

Es genügt uns, hier überschlagsmäßig gezeigt zu haben, daß auch bei anderen Gasen eine Doppelmolekülbildung die Ursache des anormalen Verhaltens des zweiten Virialkoeffizienten bildet und daß damit gleichzeitig eine Druckabhängigkeit der Wärmeleitung verbunden ist¹⁾.

sparen, da uns Prof. EUCKEN diese Beziehung für B freundlicherweise aus dem Manuskript der von ihm selbst berechneten Tabelle 313 der 6. Auflage des LANDOLT-BÖRNSTEINSCHEN Werkes zur Verfügung stellte.

¹⁾ Ein besonders deutliches Beispiel dafür, daß die Doppelmolekülbildung und nicht die gewöhnliche Abweichung vom idealen Gasgesetz die Druckabhängigkeit von λ bedingt, zeigt das Beispiel der beiden Gase CO_2 und N_2O , deren Wärmeleitung im hiesigen Institut fast gleichzeitig mit dieser Arbeit genau verfolgt wurde. Die Virialkoeffizienten beider Gase unterscheiden sich bei 0° C um nicht mehr als 20%, jedoch weist das N_2O eine wesentlich stärkere Druckabhängigkeit von λ bei 0° und Atmosphärendruck auf als CO_2 . Daß das N_2O merklich stärker assoziiert ist, lassen noch anderweitige Versuche erkennen (siehe z. B. K. F. BUSCHMANN und K. SCHÄFER, Z. physik. Chem. (B) 50 (1941) 73).

Zusammenfassung.

Es wurde am Beispiel des Äthylchlorids eine neue Methode zur Erfassung der Zahl der Doppelmolekeln in einem realen Gase entwickelt, die im wesentlichen auf der Ermittlung der Druckabhängigkeit der Wärmeleitung oberhalb von etwa 50 Torr beruht. Im Anschluß hieran konnte für den zweiten Virialkoeffizienten eine Beziehung aufgestellt werden, die den Anteil der Schwarmbildung von dem der Doppelmolekeln trennt. Für den Anteil der Schwarmbildung auf den Virialkoeffizienten ergab sich dann eine gewöhnliche CALLENDARSche Formel $B_1 = b - a T^x$ mit dem Exponenten $x = 1.5$, wie er von der einfachen Theorie verlangt wird.

Der eine von uns (F. G.) dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für die Gewährung eines Stipendiums, wodurch ihm ein mehrmonatiger Studienaufenthalt in Deutschland und damit die Durchführung dieser Arbeit ermöglicht wurde. Ferner gilt sein Dank dem Direktor des Instituts für Physikalische Chemie in Göttingen, Herrn Prof. Dr. A. EUCKEN, für die gastliche Aufnahme daselbst während fast der gesamten Zeit seines Aufenthaltes in Deutschland.

Göttingen, Institut für Physikalische Chemie der Universität.

Berichtigung.

In der Arbeit von BERND EISTERT

„Über die Konstitution und Formulierung der dimeren Verbindungen der Elemente der 3. Gruppe des periodischen Systems“

Z. physik. Chem. (B) 52 (1942) 202 ist auf S. 208, Zeile 12 von oben, zu lesen:

„Alkylderivate“ statt „Alkaliderivate“.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
 Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
 Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
 Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON
WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON
K. CLUSIUS • C. WAGNER

**ABTEILUNG B:
CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE**



52. BAND

HEFT 6

NOVEMBER 1942

**AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES., LEIPZIG**

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Z. physik. Chem. (B)

Inhalt.

	Seite
<i>Hildegard Wittek</i> , Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 138: Stickstoffkörper XXV: Aromatische Nitroverbindungen. (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 7. 8. 42)	315
<i>H. Hartmann</i> , Zur Theorie der Hysteresis bei Rotationsumwandlungen. (Mit 4 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 12. 9. 42)	338
<i>K. Clusius</i> und <i>G. Dickel</i> , Das Trennrohr. IV. Darstellung der Isotope ^{81}Kr und ^{82}Kr . (Mit 3 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 19. 9. 42)	348
<i>Günther Briegleb</i> , Modellbetrachtungen zur „Wasserstoffbindung“. (Am Beispiel der Kettenassoziation der Fluorwasserstoffe.) (Eingegangen am 14. 9. 42)	368
Autorenregister von Band 52	369

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

- Conrad Weygand*, Über formbeständige, isolierte kristallinflüssige Bildungen. 4. Beitrag zur chemischen Morphologie der Flüssigkeiten, (Mit 4 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 16. 10. 42.)
- J. Wagner*, Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 139: Zur Struktur des Diborans. (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 31. 10. 42.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 75 Gratisseparate, weitere 125 Sonderdrucke auf Wunsch gegen Erstattung der Druckkosten. Werden noch mehr Sonderdrucke gewünscht, so muß der Bogenpreis des Heftes berechnet werden. Es wird deshalb in solchen Fällen eine vorherige Anfrage empfohlen.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn an den Beginn jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit größere Änderungen zu vermeiden.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, daß Korrekturkosten nur in Höhe von 10% der Satzkosten übernommen werden. Entstehen höhere Kosten, so müssen sie von den Herren Autoren getragen werden.

Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. K. Clusius, München 2 N.W., Sophienstraße 11, bzw.
Herrn Prof. Dr. C. Wagner, Darmstadt, Technische Hochschule,
Institut für anorganische und physikalische Chemie.

Besprechungsexemplare bitten wir direkt dem Verlag zuzusenden!

Chemiker als Betriebsleiter einer Fabrik der chemo-technischen Industrie in Mitteldeutschland gesucht. Bewerbungen unter Beifügung eines Lichtbilds und Angabe der Gebaltsansprüche erbeten unter Zeichen: Schu 206 an Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 138: Stickstoffkörper XXV: Aromatische Nitroverbindungen.

Von

Hildegard Wittek.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 7. 8. 42.)

Es werden die mit großer Dispersion aufgenommenen RAMAN-Spektren von Nitrobenzol und *p*-Fluor-Nitrobenzol mitgeteilt sowie für die erstere Substanz auch die Ergebnisse von Polarisationsmessungen. Ferner werden die RAMAN-Spektren angegeben für krist. $X \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ mit $X = OH, OCH_3, Cl, Br, CN, CO \cdot NH_2, CO \cdot OH, CO \cdot OCH_3, CO \cdot H, NO_2$, alle (mit Ausnahme von *OH*-ortho) in *o*-, *m*-, *p*-Stellung, sowie für drei flüssige Nitroxyle. In der Diskussion der Ergebnisse wird die Analyse von $C_6H_5 \cdot NO_2$ und $p-X \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ durchgeführt und das Verhalten der NO_2 -Valenzfrequenz ω_s sowie der Valenzfrequenzen $\omega(C:O)$ und $\omega(C:N)$ besprochen. Bei *o*-, *o'*-Dimethylierung des Nitrobenzols erhöht sich infolge sterischer Einflüsse dessen ω_s -Wert auf den durch Mesomerie nicht erniedrigten Wert in $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NO_2$. Es wird versucht, ob sich die bei Monosubstitution des Nitrobenzols beobachteten Frequenzänderungen von ω_s gleichfalls auf mesomere Effekte zurückführen lassen, was aber in einfacher Weise, d. i. ohne spezielle Zusatzannahmen, nur zum Teil gelingt; ähnlich ist es bei $\omega(C:O)$ und $\omega(C:N)$.

I. Einleitung.

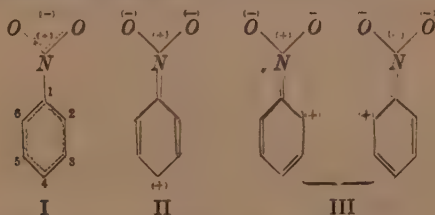
In Fortsetzung der Untersuchungen¹⁾ an Körpern mit Nitrogruppe wird hier über die RAMAN-Spektren aromatischer Nitroverbindungen berichtet. Da es sich dabei meist um hochschmelzende Stoffe handelt, ist das bisher vorliegende Beobachtungsmaterial, soweit es an Lösungen (z. B. bei $X \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ mit $X = CO \cdot H, CO \cdot OH$) oder an den meist gelben Schmelzen mit Hilfe von Grünfilteraufnahmen (z. B. bei $X = OH, Br, CN$) gewonnen wurde, nur schlecht vergleichbar. Zudem läßt die Übereinstimmung der von verschiedenen Autoren mitgeteilten Ergebnisse (z. B. bei $X = Cl, Br$) einiges zu wünschen übrig. Vergleichbarkeit in bezug auf Meßgenauigkeit und Aufnahmebedingungen ist aber erstrebenswert im Hinblick auf die folgende Fragestellung:

¹⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH und H. WITTEK, Z. physik. Chem. (B) **49** (1941) 163 (Tetranitromethan). H. WITTEK, Z. physik. Chem. **51** (1942) 103 (Trichlor-, Tribrompikrin); **51** (1942) 187 (Mononitroparaffine); **51** (1942) 153 (Alkylnitrate).

Bekanntlich weisen die Valenzfrequenzen ω_s und ω_{ns} der gewinkelten dreiatomigen Nitrogruppe NO_2 in den aliphatischen und aromatischen Verbindungen verschiedene Werte auf:

	ω_s	ϱ	J	ω_{ns}	ϱ	J	$\Sigma \omega^2$	$\Delta \omega^2$
Alkylnitrat $R \cdot O \cdot \text{NO}_2$:	1278	(0'23, 60);	1627	(0'79, 20);	$4'280 \cdot 10^6$;	$-1'014 \cdot 10^6$		
Nitroalkyl $R \cdot \text{NO}_2$:	1383	(0'32, 55);	1555	(0'82, 20);	$4'331 \cdot 10^6$;	$-0'505 \cdot 10^6$		
Nitrobenzol $Ar \cdot \text{NO}_2$:	1345	(0'19, 380);	1523	(0'83, 20);	$4'129 \cdot 10^6$;	$-0'511 \cdot 10^6$		

In Nitrobenzol ist zunächst das Intensitätsverhältnis beider Linien stark zu gunsten von ω_s verschoben; daß die Konjugation mit dem aromatischen Ring merkliche Intensitätserhöhungen von Doppelbindungsfrequenzen zur Folge hat, ist eine altbekannte Erscheinung: warum aber ω_s und ω_{ns} hiervon in so verschiedenem Maße betroffen werden, ist nicht bekannt. Ferner ist, verglichen mit dem Nitroalkyl, die Summe der Frequenzquadrate kleiner, die Differenz aber nahe gleichgroß; dies bedeutet Verkleinerung der Federkraft bei gleichem Valenzwinkel¹⁾. Diese Verringerung der Federkraft $f(\text{NO})$ in der durch „innere Mesomerie“ ausgeglichenen NO_2 -Gruppe wird neuerdings gerne mit der durch „äußere Mesomerie“ der folgenden Strukturen ermöglichten teilweisen „Aufrichtung“ des Doppelbindungssystems in Zusammenhang gebracht:



Von diesem Gesichtspunkt aus gewinnt die Frage nach der Abhängigkeit der NO_2 -Valenzfrequenzen von der Art und Stellung eines zweiten Substituenten erhöhtes Interesse. Die Bereitstellung der hierfür nötigen verbesserten und erweiterten Beobachtungsgrundlagen

¹⁾ In erster Näherung, in der die NO_2 -Gruppe als Radikal betrachtet und in diesem die Koppelung mit der tiefen Deformationschwingung vernachlässigt wird, ergibt sich aus den Zahlenwerten für Σ und Δ :

Alkylnitrat:	$f(\text{NO}) \sim 9'30 \cdot 10^8 \text{ Dyn/cm}$;	$\angle \text{ONO} \sim 116^\circ 30'$
Nitroalkyl:	$f(\text{NO}) \sim 9'48 \cdot 10^8$	„ ; $\angle \text{ONO} \sim 102^\circ 40'$
Nitroaryl:	$f(\text{NO}) \sim 9'04 \cdot 10^8$	„ ; $\angle \text{ONO} \sim 103^\circ 30'$

ist der Zweck dieser Arbeit. Soweit verwendbare Beobachtungen aus dem hiesigen Institut vorlagen (Nitrotoluol, Nitrobenzoesäure-äthylester, Nitrobenzoylchlorid, *p*-Fluornitrobenzol), wurden die Platten im Frequenzgebiet der Doppelbindungen neu vermessen, um die gleichartige Behandlung der alten und neuen Aufnahmen zu sichern. Die Ergebnisse der letzteren sind im Anhang zahlenmäßig zusammengestellt. Außer Polarisationsmessungen und Aufnahmen mit großer Dispersion an Nitrobenzol und Fluornitrobenzol wurden die RAMAN-Spektren von $X \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ mit $X = OH, OCH_3, Cl, Br, CN, CO \cdot H, CO \cdot OH, CO \cdot OCH_3, CO \cdot NH_2, NO_2$ gewonnen, fast durchwegs am kristallinen Zustand [Ausnahmen: $X = OCH_3(o)$ und $X = CO \cdot OCH_3(o)$] und meist für alle drei Isomeren; es fehlt nur $X = OH(o)$. Ferner wurden drei flüssige Nitroxylole mit den Substituentenstellungen CH_3, CH_3, NO_2 : 1, 3, 4; 1, 2, 3; 1, 3, 2 spektroskopiert. In den Anhang wurde auch der Vergleich mit den Ergebnissen anderer Beobachter verlegt. Die Bearbeitung der wichtigeren Substanzen *o*-Nitrophenol und *o*-, *m*-, *p*-Nitrilanilin war wegen ihrer intensiven Gelbfärbung im kristall. Zustand leider nicht möglich.

Auf die aus dem hiesigen Institut stammenden Arbeiten über aromatische Nitrokörper wird im weiteren mit den römischen Ziffern I (DADIEU-JELE-KOHLRAUSCH¹), II (KOHLRAUSCH-STOCKMAIR²), III (REITZ-STOCKMAIR³), IV (KAHOVEC-KOHLRAUSCH⁴) Bezugs genommen.

II. Diskussion der Ergebnisse.

1. Versuchsweise Analyse des Nitrobenzolspektrums.

Dem Nitrobenzol kommt in der Struktur I oder in einer zwischen I, II und III gelegenen mesomeren Struktur die Symmetrie C_{2v} zu mit σ_H als Molekülebene und σ_v als zu ihr senkrechte, den $\angle ONO$ halbierende zweite Symmetrieebene. Die Aufteilung der Schwingungsformen auf die vier Symmetrieklassen ist die folgende:

	σ_v	σ_H		Kette $C_6 \cdot X$	CH	Gruppe NO_2	
A_1	κ	s	p	a	6 ω	2 $\delta + 3 \nu$	ω_{ss}, A_g
A_2	as	as	dp	ia	1 Γ	2 γ	Γ_{as}
B_1	as	s	dp	a	5 ω	3 $\delta + 2 \nu$	ω_{as}, A_{gs}
B_2	s	as	dp	a	3 Γ	3 γ	Γ_s

¹) A. DADIEU, F. JELE und K. W. F. KOHLRAUSCH, Mh. Chem. 58 (1931) 428.

²) K. W. F. KOHLRAUSCH und W. STOCKMAIR, Mh. Chem. 66 (1935) 316. ³) A. W.

REITZ und W. STOCKMAIR, Mh. Chem. 67 (1935) 92. ⁴) L. KAHOVEC und

K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. (B) 38 (1937) 119.

Bei dieser Abzählung wird die komplexe Gruppe NO_2 zunächst als einheitlicher Substituent X aufgefaßt und das Spektrum von $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot X$ in Ketten- bzw. CH -Schwingungen unterteilt; die Nichteinheitlichkeit der NO_2 -Gruppe wird nachträglich berücksichtigt. Für die Benzol-monoderivate sind die Frequenzen von $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot X$ so gut bekannt — man vergleiche bezüglich Frequenzbezeichnung und Analyse die Ausführungen bei KOHLRAUSCH-WITTEK¹⁾ —, daß ihre Lage auch für Nitrobenzol, das wohl am besten mit Chlorbenzol zu vergleichen ist, vorausgesagt werden kann. Das geschieht in Tabelle 1 durch Gegenüberstellung des für $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Cl}$ beobachteten (Frequenz-, Intensitäts-, ρ -Wert) und gedeuteten Spektrums mit den in $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$ gefundenen Verhältnissen; dabei ist die Kenntnis: $\omega_s = 1345$, $\omega_{as} = 1523$ (vgl. die Einleitung) vorweggenommen. Die Numerierung bezieht sich auf jene der Tabelle 6 des Anhangs.

Tabelle 1. Deutung und Vergleich der Schwingungsspektren von Chlor- und Nitrobenzol.

		$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Cl}$	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$	Nr.			$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Cl}$	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$	Nr.
B_2	$\Gamma(X)$	196 (8b, 0'66)	176 (4b, dp)	1	A_1	ω_s	1083 (7b, 0'10)	1108 (10, 0'25)	16
B_1	ω_{10}	297 (3b, 0'72)	255 (0)	2	B_1	δ_s	1153 (3, dp)	1161 (4, dp ?)	17
A_2	Γ_s	418 (8b, 0'28)	397 (2, p)	3	A_1	δ_s	1174 (1, p)	1172 (2, p ?)	18
B_2	Γ_1	467 (0)			A_1	ω_s		1345 (20b, 0'19)	21
B_2	Γ_s	[500]	512 (1)	4	B_1	δ_s	1322 (1')	1358 (2)	22
A_1	$\Delta_s?$		535 (1)	5	B_1	δ_1	1372 (0)	1380 (2)	23
B_1	ω_s	616 (8, 0'74)	610 (6, 0'87)	6	B_1	ω_s	1443 (1)	1412 (3b, dp)	24
$A_2 B_2$	$\gamma_{s,3}$	[690]	678 (1)	7	A_1	ω_s	1479 (1)	1476 (3, 0'62)	25
A_1	ω_1	702 (10, 0'21)	852 (7, 0'23)	10	B_1	ω_{as}		1523 (3ab, 0'92)	26
B_2	γ_1	741 (1b)	793 (2, dp)	9	$A_1 B_1$	$\omega_{7,8}$	1563 (1)	1575 (1')	27
$A_2 B_2$	$\gamma_{s,3}$	832 (2)	verdeckt	(10)	B_1	$\omega_s?$	1583 (7, 0'68)	1586 (12, 0'53)	28
A_2	ω_s	1002 (15, 0'05)	1004 (12, 0'11)	12	A_1	ν		1597 (1')	29
A_1	δ_s	1024 (12, p)	1021 (5, p)	13			3059 (10, 0'31)	3081 (3b, 0'46)	30

Zu Tabelle 1 sei ergänzend bemerkt: MATHIEU-MASSIGNON²⁾ ordnen die starke Linie Nr. 10, $\Delta\nu = 852$ ($\rho \sim 0'23$) der symmetrischen Deformationsschwingung Δ_s der NO_2 -Gruppe zu, die im Nitroalkyl bei 620 ($\rho \sim 0'40$), im Alkylnitrat bei 570 ($\rho \sim 0'35$) auftritt. Dagegen ist einzuwenden, daß erstens für eine solche Auslegung sowohl Frequenzwert als Polarisierung unwahrscheinlich hoch sind, daß zweitens in allen Monobenzolspektren in diesem Frequenzgebiet eine sehr intensive und hoch polarisierte ($\rho \sim 0'10$ bis $0'25$) RAMAN-Linie auftritt, für die im Nitrobenzol nur Linie Nr. 10 in Betracht kommt,

1) K. W. F. KOHLRAUSCH und H. WITTEK, Mh. Chem. 74 (1941) 1.

2) J. MATHIEU und D. MASSIGNON, C. R. Acad. Sci. Paris 212 (1941) 1084.

und daß drittens das Verhalten dieser sogenannten „d“-Linie in den substituierten Nitrobenzolen ganz jenen Erfahrungen entspricht, die man an ihr bei den *o*-, *m*-, *p*-substituierten Benzolderivaten ohne Nitrogruppe gesammelt hat (vgl. auch den nächsten Abschnitt). Hier wird versuchsweise die Zuordnung $\lambda_s = 535$ (1) (Linie 5) vorgeschlagen. — Allerdings ist $\omega_1 = 852$ im Nitroderivat merklich höher als $\omega_1 = 702$ im Chlorderivat, ja sogar höher als $\omega_1 = 807$ im Fluorbenzol; jedoch handelt es sich um eine Frequenz, die bei schwerem Substituenten *X* erfahrungsgemäß von den Eigenschaften der *C* · *X*-Bindung abhängig ist, so daß die Frequenzerhöhung hier mit einer Zunahme der Federkraft $f(\text{C} \cdot \text{N})$ und diese mit der Auswirkung der Mesomerie in Zusammenhang gebracht werden kann, die die *NO*-Bindung schwächt, die *C* · *N*-Bindung aber verstärkt.

Noch keine Deutung gefunden haben in Tabelle 1 die Linien Nr. 8, 11, 14, 15, 19, 20 der Tabelle 6. Von diesen treten 15 und 20 (1074 und 1250) in den meisten Monoderivatspektren auf, ohne daß bisher eine Erklärung für sie gegeben werden konnte; andere dieser Linien mögen zu Kombinationstönen (z. B. $1216 \sim 2 \cdot 610$?) gehören oder nicht reell sein (z. B. 935), und wieder andere mögen den Schwingungen I_s , I_{ns} , Δ_{ns} der Nitrogruppe, über deren Frequenzen noch nicht verfügt wurde, zuzuordnen sein.

2. Die RAMAN-Spektren der kernsubstituierten Nitrobenzole.

Der nächste Schritt wäre der Versuch, die Spektren der *o*-, *m*-, *p*-Derivate $X \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ mit einfachen Substituenten *X* — der Fall komplexer Substituenten, z. B. $X = CO \cdot Y$ mit $Y = NH_2$, OH , OR , CH_3 , Halogen soll erst nach Abschluß von in Gang befindlichen Voruntersuchungen behandelt werden — einer Analyse zu unterziehen. Aussicht auf Erfolg besteht derzeit allerdings nur für die *para*-Derivate, die schon von REITZ-STOCKMAIR (III) etwas näher untersucht wurden. Denn nur bei ihnen kann der spektrale Übergang zum bereits analysierten Radikalspektrum $C_6H_4 \cdot NO_2$ ohne Änderung der Molekülsymmetrie durchgeführt werden; auch sind bisher von den Derivaten des Benzols mit einfachen Substituenten, deren Verhalten zum Vergleich bei der Lösung der vorliegenden schwierigeren Aufgabe herangezogen werden kann, nur die *para*-Derivate vollständig analysiert¹⁾, während die laufenden Untersuchungen an den *o*- und *m*-Derivaten noch nicht weit genug fortgeschritten sind.

¹⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH und O. PAULSEN, Mh. Chem. **72** (1939) 268.

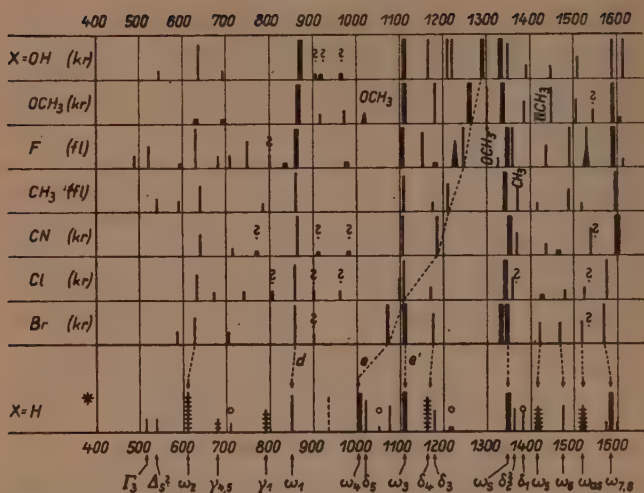


Abb. 1. Der spektrale Übergang $\text{para-X} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$ -Radikal im Frequenzgebiet 500 bis 1600.

In Abb. 1 ist der spektrale Zusammenhang zwischen Nitrobenzol und seinen *p*-Derivaten zeichnerisch dargestellt. Die Spektren der letzteren müssen bei abnehmender Charakteristik f/μ der CX-Bindung stetig in das Spektrum des Radikals übergehen, in welchem die Linien $\gamma_1 = 793$ und $\delta_4 = 1161$ wegzudenken sind, weil sie zwar zu $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$, nicht aber zum Radikal $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ gehören. — Sieht man von dem wegen Gelbfärbung und krist. Zustand der Substanzen meist nur unvollständig untersuchten und in die Abbildung nicht aufgenommenen Frequenzbereich unter 500 cm^{-1} ab, dann fügt sich der spektrale Übergang in fast allen Einzelheiten den von KOHLRAUSCH-PAULSEN geschilderten Regelmäßigkeiten: Das Methylderivat zeigt die zur CH_2 -Gruppe gehörige Linie um 1880, das Methoxyderivat die für die Anwesenheit der OCH_3 -Gruppe typischen Linien bei 1020, 1300, 1450 (vgl. PAULSEN¹⁾), und wie in allen *p*-Derivaten $\text{Y} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{X}$ treten die charakteristischen Linienzüge „d“, „e“, „e“ auf; von diesen ist nach einer Regel von KOHLRAUSCH²⁾ die eine (e) in $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{X}$.

¹⁾ O. PAULSEN, Mh. Chem. **72** (1939) 244. ²⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH, Physik. Z. **37** (1936) 58.

die andere (e') in $C_6H_5 \cdot Y$ wiederzufinden. So gilt hier für die „ e' “-Linie:

$X =$	OH	OCH_3	F	CH_3	CN	Cl	Br
$C_6H_5 \cdot X$:	1253 (5)	1248 (8)	1220 (5)	1210 (5)	1184 (8)	1083 (4)	1072 (6)
$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot X$:	1291 (9)	1257 (13)	1234 (8)	1207 (3)	1186 (5)	1097 (2)	1071 (8)

Dabei zeigt bezeichnenderweise der Fall $X=OH$, für den in p -Nitrophenol mit verstärkter Mesomerie zu rechnen ist (vgl. weiter unten), die größte Abweichung von der sonst meist recht streng erfüllten Regel. Allerdings mag auch der Unterschied im Aggregatzustand mitspielen.

Die e' -Linie sollte in $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot X$ den gleichen Wert wie in Nitrobenzol selbst aufweisen, wo sie zu $\omega_3 = 1108$ bestimmt wurde; wie gut diese empirische Forderung erfüllt ist, zeigt die folgende Zusammenstellung:

$X = H$	$\omega_3 = 1108$ (10);	$X = OH$	$\omega_3 = 1108$ (12);	$X = CO \cdot OH$	$\omega_3 = 1107$ (5)
CH_3	1108 (6);	OCH_3	1109 (12);	$CO \cdot OCH_3$	1104 (6)
F	1106 (12);	NO_2	1106 ($1/2$);	$CO \cdot OC_2H_5$	1104 (9)
Cl	1108 (8);	CN	1106 (8);	$CO \cdot NH_2$	1108 (10)
Br	1107 (10);	$CO \cdot H$	1104 (9);	$CO \cdot Cl$	[1095 (1)]

Endlich ist, wie in fast allen p -Derivaten, δ_5 , obwohl nicht verboten, so wie in Benzol RAMAN-inaktiv.

Eine Sonderfrage ist es, ob die in einigen dieser p -Derivate beobachtete Aufspaltung der ω_3 -Frequenz reell oder nur durch die manchmal große Breite dieser Linie vorgetäuscht ist. Um wenigstens in einem Fall zu einer Entscheidung zu kommen, wurde verflüssigtes p -Fluor-nitrobenzol mit großer Dispersion (Anhang Nr. 13) spektroskopiert. Es ergaben sich einwandfrei zwei Linien mit ganz ähnlichen Verhältnissen wie bei Nitrobenzol selbst, nämlich:

Nitrobenzol: $\omega_n = 1345$ (20, Breite 12 cm^{-1} , scharfe Ränder);

Trabant: 1358 (2—3)

p -Fluor-nitrobenzol: $\omega_n = 1344$ (20, Breite 12 cm^{-1} , scharfe Ränder);

Trabant: 1362 (6—8)

In Tabelle 1 wurde der Trabant als CH -Frequenz δ_2 gedeutet, die allerdings in anderen Monoderivaten zwischen 1320 und 1340 und mit nur geringer Intensität gefunden wird. Ob diese Zuordnung richtig ist und dann auch auf die Nitrobenzolderivate, wo dieser Trabant manchmal mit hoher Intensität auftritt, übertragen werden kann, erscheint fast ein wenig zweifelhaft. Allerdings erinnert das ganze Verhalten sehr an die Erfahrungen bei den Nitroalkylen, bei denen

gleichfalls manchmal eine Verdoppelung der ω_s -Frequenz beobachtet und dann als Fermiresonanz von ω_s mit einer $\delta(CH)$ -Frequenz erklärt wurde (WITTEK, loc. cit.).

3. Das Verhalten der Doppelbindungsfrequenzen.

Um für die nachfolgenden vergleichenden Betrachtungen ein möglichst verlässliches Zahlenmaterial zu gewinnen, wurden im Hinblick auf die Unsicherheit beim Einstellen des Fadenkreuzes auf breite RAMAN-Linien alle verwendbaren Platten, auch die schon vor Jahren an den flüssigen, mit $X = CH_3$, F , Cl , $CO \cdot OC_2H_5$, $CO \cdot Cl$ substituierten Nitrobenzolen erhaltenen, derart neu vermessen, daß von jeder Aufnahme mindestens drei, meist von unabhängigen Beobachtern herrührende Differenzbestimmungen für den Abstand $Hgg \rightarrow Hgd$ (zur Ermittlung der jeweiligen Dispersion) und für die Abstände RAMAN-Linie $\rightarrow Hgd$ vorlagen. Diese auf Normaldispersion korrigierten Abstände wurden gemittelt und zur Interpolation des Frequenzwertes in mit vergrößertem Maßstab neu angelegten Eichkurven verwertet. In den späteren Vergleichstabellen werden zur besseren Vergleichbarkeit nur die Frequenzwerte der von Hge erregten RAMAN-Linien verwendet.

Um einen Einblick in die Meßgenauigkeit zu geben, seien die bei der Einstellung der Linie $\omega_s \sim 1350$ vorgefundenen Verhältnisse angeführt. Ihr Abstand von Hgd wurde auf den einzelnen Kristallpulveraufnahmen im Durchschnitt mit dem mittleren Einzelfehler von $\pm 0'006_6$ mm bestimmt; der Fehler des Mittels aus drei Einzelmessungen beträgt somit $\pm 0'003_2$ mm, so daß laut Eichkurve der Frequenzwert ω_s mit dem mittleren Fehler $\pm 0'6 \text{ cm}^{-1}$ behaftet ist. Bei Flüssigkeitsaufnahmen, bei denen sowohl die Dispersion als meist auch die Linienschärfe geringer ist, wächst dieser Fehler auf $\pm 0'9 \text{ cm}^{-1}$. Bei der Einstellung der fast stets diffusen und breiten $C:O$ -Linie liegen die Verhältnisse noch etwas ungünstiger. Immerhin sind die lästigen Rechenfehler so gut wie ausgeschaltet und die Ablesefehler so weit herabgesetzt, daß bei Aufnahmen an der gleichen Apparatur Frequenzunterschiede, die 2 bis 3 cm^{-1} übersteigen, nicht auf solche Fehlerquellen geschoben werden können.

Dagegen ist die Vergleichbarkeit von Angaben, die nicht am gleichen Aggregatzustand und daher auch nicht mit dem gleichen Spektralapparat gewonnen wurden, naturgemäß schlechter. So wurden für ω_s und $\omega_{7,8}$ von Chlornitrobenzol im geschmolzenen bzw. kristallinen Zustand die folgenden Werte erhalten:

	ortho	meta	para
geschm.:	1350'0 (12b), 1575'8 (5); 1347'4 (20), 1577'3 (10); 1341'0 (15), 1574'3 (8) cm^{-1}		
krist.:	1353'3 (8), 1575'8 (3); 1352'7 (8), 1579'6 (3); 1342'0 (12), 1575'5 (4) ..		
Differenz:	+3'3, 0'0; +5'3, +2'3; +1'0, +1'2 cm^{-1}		

Die Frequenzzunahme beim Übergang geschm. \rightarrow krist. kann sowohl auf die Änderung des Aggregatzustandes als auf einen systematischen Unterschied in den Eichkurven der verwendeten Spektrographen zurückgeführt werden, obwohl das erstere die größere Wahrscheinlichkeit hat.

Von einer Verwendung der für $\omega_{as}(NO_2) \sim 1523$ gemessenen Werte wurde abgesehen; die geringe Intensität dieser Linie und die Überdeckung mit $Hgf-1580$

(„aromatische C : C-Frequenz“) bringen es mit sich, daß häufig die Realität ihres Auftretens in Frage gestellt und der erhaltene Frequenzwert fast stets als gefälscht anzunehmen ist.

a) Behinderung der Mesomerie bei *o*, *o'*-Disubstitution.

Kürzlich wurde von amerikanischen Autoren¹⁾ gezeigt, daß der bei Konjugation mit dem Phenylrest bekanntlich erniedrigte Frequenzwert der CO- oder NO-Doppelbindung in $C_6H_5 \cdot X$ (mit $X = CO \cdot CH_3$, $CO \cdot OCH_3$, $CO \cdot Cl$, NO_2) bei Methylierung in 2-, 4-, 6-Stellung sich wieder auf den Normalwert erhöht, also z. B. auf jenen Wert, der in den analogen, aber nicht zur Mesomerie befähigten Benzylderivaten $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot X$ vorgefunden wird. Folgende Beispiele für diese Verschiebung der Doppelbindungsfrequenz sind derzeit bekannt:

	In $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot X$	In $C_6H_5 \cdot X$	In 2, 4, 6-(H_3C) ₃ $C_6H_2 \cdot X$
$X = CO \cdot H$: 1718	1698	1687
$CO \cdot CH_3$: 1697	1682	1699
$CO \cdot OCH_3$: 1732	1718	1728
$CO \cdot Cl$: 1797	1731 u. 1774	1792
NO_2	: 1367	1345	1363

Abgesehen von $X = CO \cdot H$ tritt in allen Fällen die erwähnte Wiedererreichung des durch Mesomerie nicht gestörten Frequenzwertes ein; es wird dies damit erklärt, daß bei Methylierung in *o*, *o'*-Stellung die betreffende ungesättigte Gruppe *X* durch sterische Einflüsse aus der Ebene des Kernes herausgedreht und damit eine Voraussetzung zum Eintritt von Mesomerie beseitigt wird.

Obiger Befund wird hier durch die an drei Nitroxylolen gewonnenen Ergebnisse bestätigt; wieder erfolgt bei *o*, *o'*-Substitution der Wiederanstieg des ω_s -Wertes:

Stellung von $CH_3 \dots CH_3 \dots NO_2$:	1, 3, 4	1, 2, 3	1, 3, 2
$\omega_s =$	1338 (15);	1343 (12);	1366 (15)

Wenn auch das obenerwähnte andersgeartete Verhalten der Aldehydgruppe — allerdings ist sie die Gruppe mit kleinster Raumbeanspruchung und größtem *E*-Effekt — gewisse Schwierigkeiten bereitet, erscheint es doch nicht leicht, für die Wirkung der *o*, *o'*-Methylierung eine andere Ursache ausfindig zu machen als die Störung des Mesomerievermögens. Die hierdurch begründete Hoffnung, daß sich vom gleichen Standpunkt aus auch die Verschiebungen der ω_s -Frequenz bei Monosubstitution des Nitrobenzols in einfacher Weise er-

¹⁾ R. H. SAUNDERS, M. J. MURRAY und F. C. CLEVELAND, J. Amer. chem. Soc. **63** (1941) 3121.

klären und verstehen lassen, scheint sich jedoch mindestens vorläufig — nicht ganz zu erfüllen.

b) Die NO_2 -Valenzfrequenz ω_s im monosubstituierten Nitrobenzol $X \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$.

Das für ω_s gesammelte Zahlenmaterial ist in Tabelle 2 zusammengestellt. Eine gewisse Unsicherheit bei seiner Verwendung liegt, wie erwähnt, einerseits in dem Umstand, daß der Aggregatzustand nicht in allen Fällen der gleiche ist, andererseits in der manchmal auftretenden scheinbaren Frequenzverdoppelung. Bezüglich der letzteren wurde (einigermaßen willkürlich) so vorgegangen, daß bei Nr. 1, 5, 7, 14 die jeweils intensivere Linie, bei Nr. 6 der Mittelwert (1341) als ω_s angesehen wurde.

Tabelle 2. $\omega_s(\text{NO}_2)$ in $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot X$; für $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$: $\omega_s = 1345$ (20 b).

	X	ortho	meta	para
1	OH	fl. [1322 (6)]	kr. 1336 (4), 1353 (7)	kr. 1328 (16 b), 1346 (4)
2	OCH ₃	fl. 1347 (10 b)	kr. 1350 (12 s)	kr. 1334 (18 b)
3	CH ₃	fl. 1343 (15)	fl. 1345 (15)	fl. 1340 (15)
4	F	○	○	fl. 1348 (20 sb)
5	Cl	kr. 1353 (10)	kr. 1353 (14)	kr. 1342 (15), 1356 (2)
6	Br	kr. 1354 (6)	kr. 1349 (16)	kr. 1332 (10), 1350 (12)
7	CN	kr. 1347 (12)	kr. 1357 (16)	kr. 1349 (16), 1363 (2)
8	CO · NH ₂ . .	kr. 1348 (5)	kr. 1348 (7)	kr. 1334 (18 sb)
9	CO · Cl . . .	fl. 1346 (20 sb)	fl. 1349 (15)	fl. 1348 (3)
10	CO · OH . . .	kr. 1368 (10 s)	kr. 1350 (13 s)	kr. 1351 (8 s)
11	CO · OCH ₃ .	fl. 1350 (15 b)	kr. 1347 (14 s)	kr. 1350 (9)
12	CO · OC ₂ H ₅ .	fl. 1350 (20 b)	fl. 1350 (20)	fl. 1347 (15 b)
13	CO · H	kr. 1354 (12 s)	kr. 1353 (10 s)	kr. 1347 (12)
14	NO ₂	kr. 1361 (5)	kr. 1353 (12), 1365 (4)	kr. 1358 (4)

Beschränkt man sich — über die Begründung vgl. weiter unten — zunächst auf die Betrachtung der Verhältnisse bei *m*- und *p*-Substitution, dann lassen sich in bezug auf die Verschiebung $\Delta = \omega_s$ (in $X \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$) — ω_s (in $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$), die dem Substituenteneinfluß zugeschrieben wird, zwei Gruppen unterscheiden, in die sich nur die Substanzen mit $X = \text{CH}_3$, CN, NO₂ nicht einfügen:

Gruppe I	
	meta, para
X = OH	: $\Delta = +8, -17$
OCH ₃	: $+5, -11$
Cl	: $+8, -3$
Br	: $+4, -13$
CO · NH ₂	: $+3, -11$
Mittel	: $\Delta = +6, -11$

Gruppe II	
	meta, para
X = CO · Cl	: $\Delta = +4, +3$
CO · OH	: $+5, +6$
CO · OCH ₃	: $+2, +5$
CO · OC ₂ H ₅	: $+5, +2$
CO · H	: $+8, +2$
Mittel	: $\Delta = +5, +4$

Sonderverhalten

	meta,	para
$X = CH_3: \Delta =$	0,	- 4
$CN:$	+ 12,	+ 4
$NO_2:$	+ 8,	+ 13

Da positive Δ -Werte als Abschwächung, negative als Verstärkung der Mesomerie (beurteilt an der Aufrichtung der NO_2 -Doppelbindung) gewertet werden können, so unterscheiden sich die Gruppen dadurch, daß bei I die Substituenten die Mesomerie in *m*-Stellung beeinträchtigen, in *p*-Stellung begünstigen, während bei II die Substituenten die Mesomerie sowohl in *m*- als in *p*-Stellung abschwächen. Hinzu tritt als weiterer Befund die empirische Reihung der Halogene:

	<i>F</i>	<i>Cl</i>	<i>Br</i>
Δ (meta)	?	+ 8	+ 4
Δ (para)	+ 1	- 3	- 13

Die Auslegung dieses Verhaltens beider Gruppen sieht im ersten Augenblick einfach aus: In Nitrobenzol entzieht die Nitrogruppe zwecks Aufrichtung ihres Doppelbindungssystems dem Ring Elektronen und bewirkt positive Ladungsüberschüsse an C_2, C_6 (Struktur III der Einleitung) bzw. an C_4 (II). Setzt man daher in ortho- oder para-Stellung Substituenten X an, die einsame Elektronenpaare besitzen und mit diesem die Oktettlücken ausfüllen können, dann wird die Mesomerie verstärkt, und zwar um so mehr, je beweglicher (polarisierbarer) die zu verschiebenden X -Elektronen sind. In meta-Stellung wird der mesomere Effekt des Substituenten X jenem der Nitrogruppe entgegenwirken. Damit ist das Verhalten der X in Gruppe I und die Reihung der Halogene beschrieben; unverständlich bleibt dabei nur, daß sich $X = CO \cdot NH_2$ in die Gruppe I (und nicht in II) einordnet. — Andererseits werden Substituenten X , die wie jene der Gruppe II (aber auch das Amid!) selbst aufrichtbare Doppelbindungen besitzen, dem mesomeren Effekt der Nitrogruppe in jeder Stellung Konkurrenz machen und ihn schwächen, so daß für *m*- und *p*-Stellung positive Δ -Werte entstehen. — Endlich erscheint es auch verständlich, daß ein so indifferenter Substituent wie die Methylgruppe sich weder in Gruppe I noch in II einordnet; dagegen ist das Verhalten von $X = CN$ und $X = NO_2$, die man ebenso wie $X = CO \cdot NH_2$ in Gruppe II erwarten sollte, wieder nicht verständlich.

Nun ist aber der bisherigen Beschreibung der Verhältnisse eine gewisse Einseitigkeit insofern vorzuwerfen, als nur die mesomeren,

nicht aber die unter Umständen (Halogene, Nitrogruppe) stärkeren induktiven Effekte in Betracht gezogen wurden. Da aber die Ansichten über die letzteren noch recht verschieden sind und das zu behandelnde Versuchsmaterial kaum hinreicht, diesbezügliche Entscheidungen zu treffen, wurde hiervon abgesehen.

Die Ortho-Substitution ist getrennt zu betrachten; einerseits kann der mesomere Effekt durch sterische Einflüsse (vgl. Abschnitt 3a) beeinträchtigt, andererseits können mit Hilfe von *H*-Brücken innere Chelate gebildet werden. Auf Chelatbildung wird wohl die abnormale Verschiebung $\Delta = -23$ für $X = OH$ zurückzuführen sein; der betreffende Frequenzwert ist allerdings, weil mit *Hgc*-Erregung bestimmt, weniger genau und daher auch in Tabelle 2 eckig geklammert. Sterische Einflüsse andererseits müßten ω_s sprunghaft auf den Wert 1367 (in $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NO_2$) erhöhen; dies könnte z. B. die gleichfalls abnormale Verschiebung $\Delta = +23$ für $X = CO \cdot OH$ erklären, wenngleich nicht recht einzusehen ist, warum das gleiche nicht auch für $X = CO \cdot OR$ eintritt. — Im übrigen sind die Δ -Werte durchweg schwach positiv; die dem *E*-Effekt der Substituenten $X = OCH_3, Cl, Br$ entsprechenden negativen Δ -Werte werden nicht gefunden.

c) Die *C:N*- und *C:O*-Frequenzen der komplexen Substituenten \bar{X} .

Tabelle 3.

Die <i>CN</i> - und <i>CO</i> -Frequenz des Substituenten \bar{X} in $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot X$				Dieseibe Frequenz in $C_6H_5 \cdot X$
\bar{X}	ortho	meta	para	
7 $CN \dots \dots$	kr. 2231 (5)	kr. 2237 (5)	kr. 2233 (7)	fl. 2224 (10)
8 $CO \cdot NH_2 \dots$	kr. —	kr. —	kr. —	fl. 1652 (3)
9 $CO \cdot Cl \dots$	fl. 1747 (3), 1786 (4)	fl. 1750 (6)	fl. 1754 (0)	fl. 1731 (3), 1774 (6)
10 $CO \cdot OH \dots$	kr. 1639 (2b)	kr. 1633 (2sb)	kr. 1631 (1 ₂ b)	fl. 1647 (3b)
11 $CO \cdot OCH_3 \dots$	fl. 1730 (5b)	kr. 1715 (6)	kr. 1718 (3)	fl. 1718 (5)
12 $CO \cdot OC_2H_5 \dots$	fl. 1729 (9)	fl. 1721 (5)	fl. 1722 (7)	fl. 1720 (8)
13 $CO \cdot H \dots$	kr. 1694 (5)	kr. 1690 (4)	kr. 1706 (4)	fl. 1698 (10)

Die in den Nitrobenzolderivaten gemessenen *CN*- und *CO*-Frequenzen sind in den drei ersten Spalten von Tabelle 3 angegeben und jenen der nicht nitrierten Stammkörper (4. Spalte) gegenübergestellt. Dieser Vergleich liefert jetzt eine Aussage über die Wirkung der Nitrierung auf die Testfrequenzen $\omega(CN)$ und $\omega(CO)$, beurteilt nach den eingetretenen Verschiebungen; diese sind:

	ortho	meta	para	+ Δ_{\max}
$X = CN$: $\Delta = + 7$	$\Delta = + 13$	$\Delta = + 9$	+ 26
$CO \cdot Cl$: + 12	- 24	- 20	+ 23
$CO \cdot OH$: - 8	- 14	- 16	+ 15
$CO \cdot OCH_3$: + 12	- 3	0	+ 10
$CO \cdot OC_2H_5$: + 9	+ 1	+ 2	+ 10
$CO \cdot H$: - 4	- 8	+ 8	+ 20

Unter $+\Delta_{\max}$ ist jene Verschiebung eingetragen, die Aufhebung des *E*-Effektes (Erreichung des ω -Wertes in $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot X$) bedeuten würde. Man sieht gleich, daß für dieses verschiedenartige Verhalten eine einfache einheitliche Erklärung wohl kaum gefunden werden kann. Vom Standpunkt des *E*-Effektes aus sollten bei Ansetzen eines zweiten ungesättigten Substituenten in beliebiger Stellung die Mesomerie geschwächt und daher durchweg Zunahme von ω , also positives Δ erwartet werden. Dies entspricht keineswegs dem Befund. Allerdings ist nach chemischen Erfahrungen¹⁾ bei der Nitrogruppe der *E*-Effekt klein gegen den induktiven Effekt, der also berücksichtigt werden müßte; überdies kann wieder in *o*-Stellung der sterische Einfluß sowie die Ausbildung von *H*-Brücken (vgl. dazu KAHOVEC-KOHLRAUSCH IV) als Störung hinzutreten. Der Versuch einer Diskussion dieser verwickelten Verhältnisse soll verschoben werden bis zum Vorliegen eines größeren Beobachtungsmateriales, an dessen Fertigstellung im hiesigen Institut gearbeitet wird. Hier sei nur noch auf den merkwürdigen Umstand verwiesen, daß in den Nitrobenzamidn Nr. 8 überhaupt keine *CO*-Frequenz beobachtet wurde. Bei *o*- und *m*-Stellung könnte dies auf die Unzulänglichkeit der erzielten Aufnahme geschoben werden; für *p*-Nitrobenzamid ergab sich aber ein derart starkes Streuspektrum, daß das Fehlen von $\omega(C:O)$ als reell angesehen werden muß, es sei denn, daß man die Frequenz 1604(5) als abnorm erniedrigte *CO*-Schwingung deutet.

d) Die Frequenzen der aromatischen Doppelbildung.

Der Vollständigkeit halber sind in Tabelle 4 noch die Werte der sogenannten „*C : C*-Frequenz“ $\omega_{7,8}$ zusammengestellt. Auch sie sollten ja durch die Mesomerie betroffen werden. Da aber $\omega_{7,8}$ erfahrungsgemäß auch bei Substitution durch indifferente Substituenten Veränderungen erleidet, die von deren Natur und Stellung abhängen, wird auch hier das Herausschälen des Mesomerieeinflusses, wenn über-

¹⁾ Vgl. etwa B. EISTERT, Tautomerie und Mesomerie, Verlag Enke, 1938, S. 48.

Tabelle 4. Die „C:C-Frequenzen“ $\omega_{7,8}$ in $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot X$;
 in $C_6H_5 \cdot NO_2$; $\omega_{7,8} = 1586$ (12).

	X	ortho	meta	para
1	OH	fl. [1598 (2)]	kr. 1591 (2)	kr. 1587 (6), 1613 (5)
2	OCH ₃	fl. 1580 (4)	kr. 1585 (4)	kr. 1589 (8)
3	CH ₃	fl. 1575 (5), 1605 (1)	fl. 1580 (7)	fl. 1596 (8)
4	F	○	○	fl. 1592 (15)
5	Cl	kr. 1576 (4)	kr. 1580 (4)	kr. 1576 (6)
6	Br	kr. 1574 (1 ₂)	kr. 1574 (7)	kr. 1571 (7)
7	CN	kr. 1569 (3), 1612 (1)	kr. 1577 (4), 1617 (2)	kr. 1598 (10)
8	CO · NH ₂ . .	kr. 1581 (0)	kr. 1575 (1)	kr. 1588 (14), 1604 (5)
9	CO · Cl	fl. 1574 (8), 1601 (4)	fl. 1579 (6), 1612 (5)	fl. 1594 (5)
10	CO · OH	kr. 1578 (2), 1607 (2)	kr. 1582 (5)	kr. 1598 (4)
11	CO · OCH ₃ . .	fl. 1575 (7), 1608 (4)	kr. 1584 (7), 1615 (4)	kr. 1599 (5)
12	CO · OC ₂ H ₅ . .	fl. 1575 (12), 1607 (8)	fl. 1580 (7), 1611 (4)	fl. 1600 (15)
13	CO · H	kr. 1574 (3), 1608 (2)	kr. 1580 (3), 1617 (1 ₂)	kr. 1596 (10)
14	NO ₂	kr. 1607 (0)	kr. 1600 (4)	kr. 1585 (1 ₂)

haupt, nur bei Zugrundelegung eines umfassenden Versuchsmateriales gelingen.

Anhang.

1. Nitrobenzol $C_6H_5 \cdot NO_2$. Ein käufliches Präparat wurde mit Ätzkali mehrere Stunden unter zeitweisem Umschütteln auf 100° erhitzt und im Vakuum dreimal unter Abtrennung des Vorlaufes destilliert. Kp.₂ 80°. Aufnahme des schwach gelblichen Stoffes mit großer Dispersion im gefilterten Licht auf Pl. A 132; $t = 64^\circ$; schwache Verfärbung; 41 Streulinien. Unter Fortlassung der meist unvollständigen

Tabelle 5. Nitrobenzol. Polarisationsmessungen.

Nr.				Mittelwerte		Einzelwerte			
	i_r	i_t	i_n	q	I	Pl. 631, $t = 42$		Pl. 632, $t = 32$	
	i_r	i_t	i_n	q	I	q	I	q	I
1	176 (4 b)	1 ₂ b	1 ₂ b	dp?	—	—	—	—	—
6	610 (6)	4	4	0·87	22	0·86	22	0·89	22
7	678 (1)	1 ₂ d	1 ₂ d	dp?	—	—	—	—	—
9	793 (2)	3 d	2 ₁ 2 d	0·72	7	0·74	7	0·69	8
10	852 (7)	10	3	0·23	34	0·20	35	0·25	34
12	1004 (12)	14	3	0·11	69	0·10	81	0·12	57
13	1021 (5)	3	2	p	—	—	—	—	—
15	1074 (3)	3	1 ₂	p	—	—	—	—	—
16	1108 (10)	13	8	0·25	80	0·21	87	0·29	73
17	1161 (4)	6	5	0·66	20	0·74	20*	0·57	20*
18	1172 (2)	6	5	0·66	20	0·74	20*	0·57	20*
21	1345 (20)	18 b	7 b	0·19	696	pp	—	pp	—
22	1358 (2)	5?	5?	dp??	—	—	—	—	—
24	1412 (3)	2 ₂ b	4 ₂ b	dp	—	—	—	—	—
25	1476 (3)	6	5	0·62	15	0·53	14	0·71	16
26	1523 (3)	8	8	0·83	37	0·79	39	0·86	35
28	1596 (12)	14	12	0·53	121	0·53	133	0·53	108
30	3081 (3)	3 ₁ 2	1 ₂	0·46	33	0·46	33	—	—

älteren Beobachtungen von GANESAN-VENKATESWARAN, FUJIOKA, REYNOLDS-WILLIAMS (Literatur in S.R.E., Erg. -Bd., S. 237) werden die Ergebnisse in Tabelle 6 mit jenen von CABANNES-ROUSSET¹⁾ und REITZ-STOCKMAIR (III) sowie mit den Ultrarotbeobachtungen von COBLENTZ²⁾ verglichen. Die Einzelheiten der ϱ -Messungen sind aus Tabelle 5 zu entnehmen.

Zu Tabelle 5 ist zu bemerken: Linie Nr. 9 wurde in bezug auf die Überdeckung durch $f-852$ korrigiert. Die zur I -Mittelung nötige Intensitätsangleichung erfolgte bei Linie Nr. 17/18. Die Aussagen p , dp stammen von subjektiven Intensitäts-schätzungen (i_{π} , i_o). Für die stark überexponierte Linie 21 wurden der angegebene ϱ - und I -Wert aus einer nur 10 Stunden exponierten Polarisationsaufnahme Pl. 646

Tabelle 6. Vergleichstafel zu Nitrobenzol.

Nr.	C. u. R.		R. u. St.		Wi.			COBL. ur.
	ω	ϱ	ω	I	ω	I	ϱ	
1	183	($\frac{6}{7}$)	181	(5)	176	(4 b)	dp	○
2	—	—	247	(00)	255	(0)	—	○
3	408	(0·60)	395	(3)	397	(1)	—	○
4	540	(0·50)	526	(2)	512	(1)	—	○
5					535	(1)	—	○
6	604	($\frac{6}{7}$)	608	(4)	610	(6	0·87)	○
7	—	—	672	($\frac{1}{2}$)	678	(1	dp)	[676, st.]
8	—	—	—	—	710	($\frac{1}{2}$)	—	694 (14)
9	793	(0·70)	786	(2)	793	(2	0·72)	794 (15)
10	853	(0·25)	848	(5)	852	(7 s	0·23)	854 (14)
11	—	—	—	—	—	—	—	935 (6)
12	1000	(0·11)	999	(10)	1004	(12 s	0·11)	1000 ($\frac{1}{2}$)
13	1025	(0·50)	1014	(3)	1021	(5 s	p)	1020 (8)
14	1055	($\frac{6}{7}$)	1055	(1)	1053	(0)	—	—
15	1065	($\frac{6}{7}$)	1067	(1)	1074	(3	p)	1066 (9)
16	1112	(0·33)	1100	(10)	1108	(10 b	0·25)	1103 (10)
17	1170	(6	1158	(4)	1161	(4	0·66)	1160 (5)
18					1172	(2		
19	—	—	—	—	1216	(0)	—	—
20	—	—	—	—	—	—	—	1250 (1)
21	1341	(0·26)	1342	(20 b)	1345	(20 b	0·19)	1348 (14)
22	—	—	—	—	1358	(2	$dp?$)	—
23	—	—	1379	(2)	1380	(2)	—	—
24	1420	(0·65)	1410	(3)	1412	(3 b	dp)	—
25	1480	(0·70)	1470	(3)	1476	(3	0·62)	—
26	1516	(0·86)	1522	(5)	1523	(3 sb	0·92)	1515 (10)
27	—	—	—	—	1575	($\frac{1}{2}$)	—	—
28	1587	(0·78)	1583	(10)	1586	(12 s	0·53)	—
29	—	—	—	—	1597	($\frac{1}{2}$)	—	1602 (4)
30	—	—	3080	(2)	3081	(3 b	0·46)	3080 (6)

¹⁾ J. CABANNES und A. ROUSSET, Ann. Chim. Physique 19 (1933) 229.

²⁾ W. W. COBLENTZ, Investigations of infrared spectra. Carnegie Inst. 1905, Nr. 35. Vgl. auch J. LECOMTE, J. Physique Radium 8 (1937) 489; doch reichen die letzteren Messungen nur bis $\omega=1500$ und sind überdies nur in Kurvenform, nicht zahlenmäßig mitgeteilt; die ur.-Frequenz Nr. 6 (in eckigen Klammern) ist dieser Arbeit entnommen.

abgeleitet, auf der die Linien 16, 21, 28 meßbar waren; aber auch hier mußte, um Nr. 15 und 26 zwecks Anschlusses an die anderen Aufnahmen hinreichend belichtet zu erhalten, Linie Nr. 21 bereits etwas überbelichtet werden, so daß q - und I -Wert weniger genau sind. Zur Tabelle 6 sei ergänzt: Nicht aufgenommen in die Tabelle wurde eine fragliche Linie 1500 ($1\frac{1}{2}$?) sowie die vermutlich zu Kombinationstönen gehörigen Frequenzen 1684 ($1\frac{1}{2}$), 1746 (1) = 1345 + 397, 1794 ($1\frac{1}{2}$), 2454 (2d) = 1345 + 1109, 2686 (00) = 2 · 1345. Die verwendete große Dispersion erzielte die Aufspaltung der Linien 4, 5 und 17, 18 und erbrachte den Nachweis des Trabanten Nr. 22. Die Realität des schattenartigen Trabanten 1597 ($1\frac{1}{2}$) neben der Linie 28 ist dagegen nicht ganz gesichert. Die q -Werte stimmen im allgemeinen mit den Angaben von CABANNES-ROUSSET, nur daß in meinen Aufnahmen Linie 15 subjektiv deutlich polarisiert erscheint und für Linie 28 die q -Werte 0'53, 0'53, 0'52 (Pl. 631, 632, 646) gemessen wurden, die durchweg merklich niedriger sind als bei den französischen Autoren.

2. Nitrophenol $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Die Kahlbaumschen Präparate wurden mehrmals aus $H_3C \cdot OH$ (ortho) bzw. H_2O (meta, para) mit besonders gereinigter Aktivkohle umkristallisiert.

Ortho: Stark gelb gefärbte feine Nadeln; Fp. 47° (Lit. 45°); Aufnahme wegen Färbung nicht möglich.

Meta: Derbe, kleine, gelbliche Kristalle; Fp. 97.6° (Lit. 96°). Aufnahme F_1 590, $t=56$, Ugd m., Sp m.

λ_r = (Kontinuum-Grenze 475); 593 (0); 688 (0); 817 (2); 1001 (2); 1075 ($1\frac{1}{2}$); 1162 ($1\frac{1}{2}$); 1216 (1); 1271 (2); 1299 (2, ? f - 1356); 1336 (4); 1353 (7); 1477 (0); 1591 (2).

Para: Feine gelbliche Nadeln; Fp. 108° bis 111° (Lit. 113°). Aufnahme F_1 588, $t=62$; F_1 589, $t=34$; Ugd s., Sp sst.

λ_r = (Grenze 503); 582 ($1\frac{1}{2}$); 634 (4) (f, r); 698 ($1\frac{1}{2}$); 869 (10) (g, f, e); 903 (0?); 919 (0?); 962 (0?); 1108 (12) (g, f, e); 1164 (6); 1211 + 1223 (6); 1291 (9); 1328 (16b) (f, e); 1346 (4); 1389 (1); 1449 (1); 1509 (2); 1587 (6); 1613 (5).

3. Nitranisol $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$.

Ortho: Ein Schuchardtsches Präparat wurde einmal bei vermindertem Druck (63 mm Hg) zweimal im Hochvakuum (Luftbad 120°) destilliert. Die gelbe flüssige Substanz zeigte einen Kp.₁₃ 139° (Lit. Kp.₁₉ 150'5" bis 151") Aufnahme an der Flüssigkeit: Pl. 3303, m. F., $t=58$; Ugd m., Sp m. — Der Bereich neben H γ e wird absorbiert.

λ_r = 1042 (1); 1116 ($1\frac{1}{2}$); 1163 ($1\frac{1}{2}$); 1188 ($1\frac{1}{2}$); 1267 (5); 1347 (10b); 1425 ($1\frac{1}{2}$?); 1485 (1); 1534 (1); 1580 (4b); 2983 (0); 3078 ($1\frac{1}{2}$).

Meta: Herstellung aus *m*-Nitrophenol. KOH und Dimethylsulfat. Die aufgearbeitete Substanz wurde mit Aktivkohle aus heißem Alkohol zweimal umkristallisiert. Kleine, derbe, gelbliche Kristalle. Fp. 36° bis 38° (Lit. 38°). Aufnahme: F_1 598, $t=70$; Ugd m., Sp ms.

λ_r = (Grenze 600); 800 (4); 851 (00); 915 (1sb); 998 (4); 1089 (2); 1140 ($1\frac{1}{2}$); 1191 (3); 1247 (3); 1350 (12s) (f, e); 1533 (0?); 1585 (4).

Para: (Kahlbaum). Dreimal aus Alkohol mit Aktivkohle umkristallisiert. Schwach gelbliche Nadeln. Fp. 49° bis 52° (Lit. 51°). Aufnahme: F_1 591, $t=64$; Ugd s., Sp st.

$\Delta\nu$ =(Grenze 507); 628 (0); 694 (0); 864 (9) (*g, f, e*); 912 ($1/2$); 970 ($1/2$). 1013 (1b); 1109 (12) (*g, f, e*); 1177 (6); 1257 (13) (*g, f, e*); 1300 (4); 1334 (18b) (*g, f, e*); 1383 (2); 1448 (4); 1503 (2); 1533 (1?, $f-1590$); 1589 (8); 1604 (0?).

4. Chlornitrobenzol $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot Cl$. Die Substanzen wurden drei- bis viermal aus C_2H_5OH (*o*) bzw. CH_3OH (*m, p*) mit Aktivkohle umkristallisiert.

Ortho: (Heyl). Feine, gelblichgrüne Nadeln; Fp. 33° (Lit. 32.5°). Aufnahme: F_1 584, $t=70$; *Ugd m., Sp m.*

$\Delta\nu$ =(Grenze 616); 720 ($1/4$?); 802 ($1/4$?); 854 (2); 898 ($1/2$); 1038 (5) (*f, e*); 1130 (5); 1147 (3); 1170 (3); 1231 ($1/2$); 1353 (10); 1436 (0); 1523 ($1/2$?= $f-1580$); 1576 (4).

Meta: (Heyl). Gelbliche, wie Perlmutter glänzende Plättchen; Fp. 43.4° (Lit. 44°). Aufnahme: F_1 587, $t=57$, *Ugd s., Sp m.*

$\Delta\nu$ =(Grenze 610); 653 ($1/4$); 755 (1); 809 ($1/4$?); 872 (1); 957 ($1/4$); 1002 (3); 1036 (0?); 1126 (5) (*f, e*); 1163 ($1/2$); 1194 ($1/2$?); 1353 (14) (*g, f, e*); 1403 ($1/4$?); 1467 ($1/4$); 1525 ($1/2$?, $f-1582$); 1580 (4); 1632 (0?).

Para: (Kahlbaum). Lange, gelbliche Nadeln; Fp. 86° (Lit. 83°). Aufnahme: F_1 586, $t=60$; *Ugd s., Sp m.*

$\Delta\nu$ =(Grenze 482); 629 (3); 672 ($1/2$); 741 ($1/2$); 804 ($1/2$?); 856 (4) (*f, e*); 899 ($1/2$?); 962 ($1/2$?); 1097 (2?); 1108 (8) (*g, f, e*); 1170 (1); 1342 (15) (*g, f, e*); 1356 (2?); 1425 (0); 1478 ($1/2$); 1523 (1?, $f-1580$); 1576 (6).

In Tabelle 7 sind unter Fortlassung der unvollständigen und in den Frequenzwerten gestörten Messungen von HIGH¹⁾ die von SCISLOWSKI²⁾ (Schmelze), MANZONI³⁾ (Acetonlösung für *o* und *m*, Chloroformlösung für *p*), REITZ-STOCKMAIR (III, Schmelze) und mir (krist.) an den isomeren Chlornitrobenzolen gewonnenen Ergebnisse einander gegenübergestellt. Zwei von MANZONI für das *p*-Spektrum angegebene Frequenzen (1066 (1) und 1258 (1)), die sich zwanglos anders zuordnen lassen, wurden nicht eingetragen; ebenso wurden die von SCISLOWSKI für *m* und *p* mitgeteilte Frequenz 123 weggelassen. Der Vergleich zeigt, daß zwar recht erhebliche Unstimmigkeiten auftreten, daß aber die Grazer Beobachtungen in den wesentlichen Punkten miteinander übereinstimmen.

5. Bromnitrobenzol $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot Br$. Die Reinigung erfolgte durch Destillation im Hochvakuum (bei ortho: 0.01 mm Hg, 110° Luftbadtemperatur) und mehrfaches Umkristallisieren aus Alkohol mit Aktivkohle.

Ortho. Schwach grünlichgelbe, feine Nadeln; Fp. 45.6° (Lit. 42.5°). Aufnahmen: F_1 583a, $t=49$; F_1 593a, $t=86$; sehr schwaches Spektrum auf starkem Untergrund.

$\Delta\nu$ =(Grenze 627); 706 ($1/2$); 787 (0); 859 (1); 980 ($1/2$); 1034 (1); 1115 ($1/2$); 1144 (1); 1354 (6) (*f, e*); 1418 ($1/2$); 1463 ($1/4$); 1519 (0); 1574 ($1/2$).

Meta. Sehr schwach gelbliche, perlmutterartig schimmernde Plättchen; Fp. 57° (Lit. 56°). Aufnahme: F_1 585, $t=57$; *Ugd s., Sp inst.*

$\Delta\nu$ =(Grenze 523); 584 (2); 623 (1?); 650 (2); 679 (1?); 700 (1?); 724 (2); 757 ($1/2$?); 786 ($1/4$?); 825 (1); 869 ($1/2$); 894 ($1/2$); 1000 (7) (*f, e*); 1111 (8) (*f, e*); 1163 (1); 1211 ($1/2$?); 1349 (16) (*g, f, e*); 1466 ($1/2$); 1523 (1?, $f-1580$); 1574 (7); 3090 (0).

1) M. E. HIGH, Physic. Rev. 38 (1931) 1845. 2) Sz, SCISLOWSKI, C. R. Soc. Pol. de Phys. 5 (1930) 267. 3) R. MANZONI-ANSIDEI, Rend. Accad. Lincei 21 (1935) 81.

Tabelle 7. Vergleichstafel zu Chlornitrobenzol.

ortho				meta				para			
SCISL.	MANZ.	R. u. St.	WL.	SCISL.	MANZ.	R. u. St.	WL.	SCISL.	MANZ.	R. u. St.	WL.
geschm.	Lösung	geschm.	krist.	geschm.	Lösung	geschm.	krist.	geschm.	Lösung	geschm.	krist.
146 (3)	—	147 (3)	verdeckt ↓	175 (2)	—	168 (3)	verdeckt ↓	215 (2)	—	—	verdeckt ↓
215 (3)	—	216 (3)		215 (2)	210 (1)	210 (3)		—	—	271 (1)	
389 (1)	—	—		324 (1)	326 (2)	328 (1)		—	—	313 (1)	
462 (1)	—	—		389 (2)	382 (2)	380 (2)		389 (2)	—	—	
618 (5)	—	—		419 (2)	414 (2)	416 (1)		—	493 (1)	—	
658 (2)	649 (1)	655 (1)	—	618 (2)	—	—	—	—	567 (1)	584 (1)	—
735 (2)	723 (1)	—	720 (1/4 ?)	664 (2)	654 (3)	654 (3)	653 (1/4)	—	616 (1)	626 (4)	629 (3)
782 (1)	—	—	802 (1/4 ?)	742 (1)	747 (3)	749 (3)	755 (1)	678 (1)	—	702 (1)	672 (1/2)
846 (1)	851 (2)	853 (3)	854 (2)	—	—	—	809 (1/2)	735 (4)	—	731 (3)	741 (1/2)
—	—	—	898 (1/2)	879 (1)	876 (2)	876 (1/2)	872 (1)	782 (1)	819 (1)	785 (2)	804 (1/2 ?)
—	1036 (3 d)	1032 (4)	1038 (5)	924 (1)	926 (0)	—	957 (1/4)	864 (1)	—	852 (6)	856 (4)
—	1126 (2)	1128 (2)	1130 (5)	—	998 (5)	999 (6)	1002 (3)	—	912 (1)	—	899 (1/2 ?)
—	1143 (2)	—	1147 (3)	—	1034 (1)	—	1036 (0 ?)	—	—	—	1097 (2 ?)
—	—	—	1170 (3)	—	1095 (1)	—	—	—	—	1105 (10 b)	1108 (9)
—	—	—	1231 (1/2)	—	1129 (6)	1125 (6 b)	1126 (5)	1214 (3)	1174 (1)	1169 (2)	1170 (1)
1346 (1)	1348 (10)	1350 (10)	1353 (10)	—	1164 (2)	1163 (1)	1163 (1/2)	—	1339 (2)	—	—
—	1464 (1)	1464 (1/2)	1436 (0)	1224 (3)	1221 (1)	—	1194 (1/2 ?)	1346 (5)	1358 (4)	1341 (20 b)	1342 (15)
—	1528 (3 d)	1530 (2)	1523 (1/2 ?)	1346 (6)	1343 (10)	1347 (12 b)	1353 (14)	—	—	1388 (3)	—
1577 (1)	1576 (6)	1576 (5)	1576 (4)	—	1391 (1)	—	1403 (1/4 ?)	—	—	1419 (5)	1425 (0)
1714 (1)	—	—	—	—	1462 (2)	1466 (1)	1467 (1/4)	—	—	1474 (4)	1478 (1/2)
—	—	—	—	—	1535 (3)	1528 (2 b)	1525 (1/2 ?)	—	—	1548 (3)	1520 (5)
—	—	—	—	1577 (4)	1576 (5 d)	1577 (6)	1580 (4)	1577 (3)	1576 (2)	1574 (10)	1576 (6)
—	—	—	—	—	—	1625 (00)	1632 (0 ?)	—	—	—	—

Para: Feine, schwach gelbliche Nadeln; Fp. 124°6' (Lit. 125°). Aufnahme: F_1 583, $t=57$; Ugd s., Sp st.

$1\nu =$ (Grenze 482); 586 (1); 624 (3); 707 (1); 853 (5) (f, g); 901 ($1\frac{1}{2}$?), 1071 (8) (g, f, e); 1107 (10) (f, e); 1134 ($1\frac{1}{2}$); 1174 (3); 1332 (10) + 1350 (12) [oder 1341 (12ssb)] (g, f, e); 1420 (2); 1471 (2); 1517 (2?, f—1574); 1571 (7).

Tabelle 8 enthält die bisher am geschmolzenen (SCISLOWSKI, loc. cit., REITZ-STOCKMAIR, III) bzw. kristallinen Zustand gewonnenen Ergebnisse. Die geringe Übereinstimmung ist wohl größtenteils darauf zurückzuführen, daß die Schmelze vertiefte Färbung aufweist derart, daß insbesondere bei ortho und para die RAMAN-Linien unter 1200 nur bei Hg ϵ -Erregung erhalten werden können, also in einem Frequenzgebiet, in dem die Messungen ungenauer und wegen Überdeckung mit Hg-Linien unvollständiger ausfallen.

Tabelle 8. Vergleichstafel zu Bromnitrobenzol.

ortho			meta			para		
SCISL.	R. u. St.	Wi.	SCISL.	R. u. St.	Wi.	SCISL.	R. u. St.	Wi.
geschm.	geschm.	krist.	geschm.	geschm.	krist.	geschm.	geschm.	krist.
154 (7)	128 (6)		154 (4)	146 (3)		203 (1)	—	
215 (7)	190 (2)		—	163 (2)		270 (1)	256 (6)	
—	262 ($1\frac{1}{2}$)	verdeckt	203 (4)	202 (5)	verdeckt	365 (1)	—	verdeckt
427 (6)	408 (2)		—	204 (3)		416 (2)	431 (2)	
620 (2)	—	↓	399 (3)	410 (1)	↓	529 (1)	528 (2)	↓
661 (3)	646 (0)	—	—	—	584 (2)	—	—	586 (1)
—	—	706 ($1\frac{1}{3}$)	610 (1)	—	623 (1?)	636 (3)	622 (5)	624 (3)
—	782 (00)	787 (0)	650 (2)	644 (4)	650 (2)	—	—	707 (1)
863 (5)	854 (1)	859 (1)	—	—	679 (1?)	—	768 (2)	—
—	—	980 ($1\frac{1}{2}$)	—	—	700 (1?)	863 (1)	850 (4)	853 (5)
—	—	1034 (1)	—	722 (4 b)	724 (2)	—	—	901 ($1\frac{1}{2}$?)
1072 (2)	1112 (1)	1115 ($1\frac{1}{2}$)	—	—	757 ($1\frac{1}{2}$?)	—	1066 ($1\frac{1}{2}$)	1071 (8)
—	—	1144 (1)	—	794 (2)	786 ($1\frac{1}{2}$?)	—	1102 (3)	1107 (10)
—	1348 (5)	1354 (6)	—	—	825 (1)	—	—	1134 ($1\frac{1}{2}$)
—	—	1418 ($1\frac{1}{2}$)	—	866 (4)	869 ($1\frac{1}{2}$)	—	—	1174 (3)
—	—	1463 ($1\frac{1}{4}$)	—	—	894 ($1\frac{1}{2}$)	—	1346 (8 b)	1341 (12sb)
—	1533 (0)	1519 (0)	1010 (4)	995 (10)	1000 (7)	—	1410 (0)	1420 (2)
—	1572 (1)	1574 ($1\frac{1}{2}$)	—	1111 (8)	1111 (8)	—	1462 (0)	1471 (2)
—	—	—	—	1162 (2)	1163 (1)	—	1524 (1)	1517 (2?)
—	—	—	1215 (5)	—	1211 ($1\frac{1}{2}$?)	—	1576 (5)	1571 (7)
—	—	—	1347 (7)	1341 (20)	1349 (16)	—	—	—
—	—	—	1454 (1)	1465 (1)	1466 ($1\frac{1}{2}$)	—	—	—
—	—	—	1527 (3)	1528 (6)	1523 (1?)	—	—	—
—	—	—	1577 (4)	1572 (12)	1574 (7)	—	—	—

6. Nitrobenzaldehyd $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot H$ (Kahlbaum).

Ortho: Nach Kochen der Substanz in Alkohol mit Aktivkohle wurde mit H_2O verdünnt und auskristallisieren gelassen; der verbleibende gelbe, ölige Rückstand wurde nochmals in gleicher Weise behandelt und hierauf noch zweimal umkristallisiert. Die fast farblosen Nadeln verfärben sich bei Bestrahlung selbst mit gefiltertem Licht nach Blaugrün. Aufnahmen: F_1 556, $t = 47$; F_1 560, $t = 63$ (dreimaliger Substanzwechsel); Ugd m, Sp m.

$\Delta\nu =$ (Grenze 673); 784 ($1/2$?); 827 ($1/2$); 861 (1); 914 ($1/4$); 946 ($1/4$?); 1038 (5); 1106 ($1/4$); 1139 (4); 1168 ($1/2$?); 1198 (4); 1354 (12); 1403 (0?); 1462 (0?); 1527 ($1/2$); 1574 (3); 1608 (2); 1646 ($1/2$?); 1694 (5).

Meta: Zweimalige Destillation im Hochvakuum, dann Kochen in verdünntem Alkohol mit Aktivkohle und Auskristallisieren. Schwach gelbstichige Nadeln; Fp. 56° (Lit. 58°). Aufnahme: F_1 552, $t=48$. Das Ergebnis wird mit den Lösungsaufnahmen (Alkohol) von DADIEU-JELE-KOHLRAUSCH (I) verglichen.

krist.: (Grenze 506); 586 (0?); 644 ($1/2$); — ; 824 (2); 1001 (5) (f, e); 1086 (1b);
Lösng.: — ; — ; 732 (0); 816 (1); 1000 (3) ; verd. ;

krist.: 1203 (4); 1353 (10) (g, f, e); — ; 1446 (0); 1482 (00?); 1533 (3); 1580 (3);
Lösng.: 1190 (3); 1350 (8) ; 1333 (0); — ; — ; 1534 (3); 1576 (3);

krist.: 1617 ($1/2$); — ; 1690 (4).

Lösng.: 1606 ($1/2$); 1660 (0); 1698 (3).

Para: Dreimaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol mit Aktivkohle. Fast weiße Plättchen; F_1 553, $t=55$; Ugd m., Sp st. (Lösungsaufnahmen aus I).

krist.: (Grenze 519); verd. ; 626 (2); 866 (4); 1104 (9) (g, f, e); 1156 (0); 1198 (2);
Lösng.: 237 (1); 614 (0); verd. ; verdeckt ; — ; — ;

krist.: 1347 (12) (g, f, e); 1414 (0); 1491 (00?); 1539 (1?) ; 1596 (10) (g, f, e);
Lösng.: 1343 (5b) ; — ; 1490 ($1/2$?); 1538 ($1/2$?); 1597 (4) ;

krist.: 1706 (4) (f, e).

Lösng.: 1708 ($1/2$ b).

7. Nitrobenzoesäure $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OH$. Bezüglich der Aufnahmen in Acetonlösung vgl. I.

Ortho: Dreimal mit Aktivkohle aus H_2O umkristallisiert; schwach gelbliche Nadeln; Fp. 148°6' (Lit. 147°). Aufnahme: F_1 551, $t=48$; Ugd m., Sp mst.

krist.: (Grenze 527); verdeckt ; 637 ($1/2$); — ; 801 (4); 861 ($1/2$);
Lösng.: 186 (2); 419 (2); 593 (0); 637 (1) ; 688 (0); verd. ; 853 (2) ;

krist.: 1043 (5); 1138 (2) ; 1171 (1); 1268 (2?); 1305 (2b?); 1368 (10s); 1434 (0);
Lösng.: 1032 (4); 1143 (2b); — ; — ; 1302 (0?) ; 1350 (10b); verd. ;

krist.: 1531 (2); 1578 (2); 1607 (2); 1639 (2b); 3087 (0).

Lösng.: 1533 (2); 1575 (3); 1602 (2); verd. ; 3079 (0).

Meta: Zweimal mit Aktivkohle aus H_2O umkristallisiert. Gelblichweiße, glänzende Plättchen; Fp. 141° (Lit. 141°). Aufnahme: F_1 546, $t=48$; Ugd m., Sp mst.

krist.: (Grenze 517); verdeckt ; — ; — ; — ; 704 ($1/2$); 804 (3d);
Lösng.: 196 (2); 350 (0); 602 (0); 639 (2); 692 (1); 710 (1) ; 829 (0) ;

krist.: — ; — ; — ; 1004 (6) (g, f, e); — ; 1090 (2b) ; 1153 (3);
Lösng.: 852 (0); 939 ($1/2$); 981 ($1/2$); 1001 (4) ; 1027 (0); [1085 ($1/4$)]; 1141 (2);

krist.: 1350 (13s); 1445 ($1/2$ b); 1484 (0?); 1529 (3); 1582 (5); 1633 (2sb); 3096 (0b).

Lösng.: 1344 (10) ; verdeckt ; — ; 1530 (3); 1578 (4); 1612 (1) ; — .

Para: Herstellung aus *p*-Nitrotoluol durch Oxydation; zweimal aus Alkohol mit Aktivkohle umkristallisiert. Fp. 238° bis 240° (Lit. 238°). Aufnahme: F_1 550, $t=50$; Ugd m., Sp m.

krist.: (Grenze 588); verdeckt ; 791 (1); 862 (2); 924 (00?); 1107 (5);

Lösng.: 306 (0); 623 (0); verd. ; — ; — ; 1105 (1);

krist.: 1174 ($1/2$); 1222 (0?); 1351 (8); 1390 (0); 1446 (0?); 1489 ($1/2$); 1520 (00);
 Lösg.: — ; verd. ; 1344 (3); — ; verd. ; — ; — ;
 krist.: 1598 (4) ; 1631 ($1/2$ b).
 Lösg.: 1596 (12); —

8. Nitrobenzoesäure-Methylester $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OCH_3$.

Ortho: Herstellung durch Veresterung der Säure; Kp.₁₂ 163° (Lit. Kp.₁₉ 169°). Aufnahme am flüssigen Zustand: Pl. 3126, m. F., $t=8$; *Ugd* st., *Sp* st.

$\Delta\nu = 166$ (3?); 330 ($1/2$); 416 (3b); 444 (5); 690 (0); 781 ($1/2$); 828 (6s); 859 (2s); 960 (1b); 1039 (10s); 1070 (1); 1125 (3) + 1146 (3) + 1167 (3); 1350 (15b) (*g, f, e*); 1437 (2); 1477 (3); 1529 (5); 1575 (7); 1608 (4); 1730 (5b) (*f, e*); 2857 ($1/2$); 2890 ($1/2$); 2959 (3); 3085 (3).

Meta: Herstellung durch Veresterung der Säure; einmal aus Methylalkohol umkristallisiert. Schwach gelbliche Kristalle. Fp. 78°5' (Lit. 78°5'). Aufnahme am Kristallpulver: F_1 471, $t=54$; F_1 472 (enger Vorzerlegungsspalt), $t=81$; *Ugd* s., *Sp* st., $n=26$.

$\Delta\nu =$ (Grenze 197); 324 (1b?); 654 (3); 823 (8) (*g, f, e*); 855 (0); 1002 (8) (*g, f, e*); 1076 (4); 1134 (6); 1166 (0); 1198 (00?); [1245 (3??); 1290 (8??)] 1347 (14) (*g, f, e*); 1388 (1); 1441 (1); 1527 (5) (*f, e*); 1584 (8); 1615 (4); 1715 (6) (*f, e*); 2962 ($1/2$); 3092 ($1/2$).

Die Frequenzen 1245 und 1290 sind trotz ihrer Intensität wohl als *g*—1346 und *f*—1347 zu deuten.

Para: Herstellung durch Veresterung der Säure. Zweimal aus H_3COH mit Aktivkohle umkristallisiert. Weiße Nadeln. Fp. 96° (Lit. 96°). Aufnahme am Kristallpulver: F_1 474, $t=36$; *Ugd* m., *Sp* m., $n=14$, unvollständig.

$\Delta\nu =$ (Grenze 559); 666 (0b?); 784 (00?); 818 (0); 859 (3); 1104 (6) (*g, f, e*); 1350 (9) (*g, f, e*); 1394 ($1/2$); 1599 (5); 1718 (3).

9. Nitrobenzamid $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. Die Herstellung der drei Isomeren aus den zugehörigen, durch Umkristallisieren gereinigten Nitrobenzonitrilen erfolgte nach den Angaben von CLAUS¹⁾ mit H_2SO_4 .

Ortho: Lange, glänzende Nadeln; Fp. 174,8° bis 176° (Lit. 174°). Aufnahme: F_1 590c, $t=90$; *Ugd* m., *Sp* ss. Ergebnis unzureichend.

$\Delta\nu =$ (Grenze 544); 707 (0); 800 (0); 933 (00?); 1002 (1); 1093 (00?); 1144 ($1/2$); 1248 (00?); 1348 (5); 1520 (00?); 1581 (0).

Meta: Nach mehrmaligem Umkristallisieren mit Aktivkohle ergaben sich farblose, lange, glänzende Nadeln; Fp. 137° bis 139° (Lit. 143°). Aufnahme: F_1 592, $t=63$. *Ugd* m., *Sp* ms. Ergebnis unzureichend.

$\Delta\nu =$ (Grenze 607); 709 (0?); 785 (0?); 823 (0?); 852 (0?); 911 (0?); 1002 (3); 1074 ($1/4$); 1152 (2); 1348 (7) (*f, e*); 1399 ($1/4$); 1419 ($1/4$); 1530 ($1/2$); 1575 (1).

Para: Nach mehrmaligem Umkristallisieren lange, schwachglänzende, gelbliche Nadeln; Fp. 198°4' bis 200° (Lit. 198°). Aufnahme: F_1 593, $t=71$; *Ugd* ms., *Sp* sst.

$\Delta\nu =$ (Grenze 638); 722 (1); 862 (14) (*g, f, e*); 906 ($1/2$?); 971 (3); 1018 (6); 1108 (16b) (*g, f, e*); 1175 (8); 1231 (6?) *g*—1332; 1257 (16b) (*g, f, e*); 1299 (7);

¹⁾ CLAUS, J. prakt. Chem. 51 (1895) 400.

1334 (18sb) (*g, f, e*); 1382 (6); 1445 (5); 1502 (7); 1531 (4?, *f*—1588); 1588 (14); 1604 (5).

10. Nitrobenzonitril $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CN$ (Kahlbaum) Für das geschmolzene *m*- und *p*-Derivat wurden Grünfilteraufnahmen von REITZ-STOCKMAIR (III) mitgeteilt.

Ortho: Siebenmaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol mit Aktivkohle. Schwach gelbliche Kristalle; Fp. 109° (Lit. 110°). Aufnahmen: F_1 568, $t=48$; F_1 569, $t=77$; *Ugd m.*, *Sp m.*

$\Delta\nu$ =(Grenze 526); 599 (0?); 670 (0?); 714 (0?); 787 ($1/2$); 827 (1); 864 (2); 959 (0); 1040 (5) (*f, e*); 1104 (1); 1148 (2); 1204 (4); 1347 (12) (*g, f, e*); 1428 (0); 1473 (0); 1527 (1); 1569 (3); 1612 (1); 2231 (5) (*f, e*).

Meta: Dreimaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol mit Aktivkohle. Gelblichweiße Nadeln; Fp. 116'4° (Lit. 117°). Aufnahme: F_1 565, $t=48$; *Ugd m.*, *Sp. st.*

krist.: (Grenze 537); verdeckt ; 665 (1); 791 (3);
 geschm.: 153 (2); 195 ($1/2$); 389 ($1/2$); 452 (0); — ; — ;
 krist.: 906 (1); 1001 (5); 1104 (4); 1142 ($1/2$); 1176 (1); 1202 (6); — ;
 geschm.: — ; verd. ; verd. ; — ; — ; 1194 (1); 1289 (0);
 krist.: 1357 (16) (*g, f, e*); 1446 ($1/2$); 1475 (1); 1532 (4); 1577 (4); 1617 (2) ;
 geschm.: 1360 (2) ; — ; — ; 1542 ($1/2$); 1587 ($1/2$); 1629 ($1/2$);
 krist.: 2237 (5) (*f, e*).
 geschm.: 2242 (2).

Para: Dreimaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol mit Aktivkohle. Gelbliche Kristalle; Fp. 146'6° (Lit. 149°). Aufnahme: F_1 566, $t=57$; *Ugd m.*, *Sp st.*

krist.: (Grenze 520); verdeckt ; 637 (2); 714 ($1/2$); 771 (0?); 863 (5) (*f, e*);
 geschm.: 250 (00?); 577 (00?); — ; 749 (0?); — ; — ;
 krist.: 911 (0?); 981 (0?); 1106 (8) (*f, e*); 1186 (5) (*f, e*); 1349 (16) (*g, f, e*);
 geschm.: — ; verdeckt ; — ; 1349 (3) ;
 krist.: 1363 (2); 1434 (1); 1472 (0); 1540 (3?); 1598 (10) (*g, f, e*); — ;
 geschm.: — ; — ; — ; — ; 1600 (2) ; 1718 (1);
 krist.: 2233 (7) (*g, f, e*).
 geschm.: 2228 (4).

11. Dinitrobenzol $C_6H_4(NO_2)_2$.

Ortho: Darstellung nach BEILSTEIN, Erg.-Bd. 5, S. 135. aus *o*-Nitranilin, HNO_3 , $CuSO_4$ und $NaNO_2$. Die durch Wasserdampfdestillation gereinigte Substanz wurde einmal aus Alkohol, einmal mit Aktivkohle aus H_2O umkristallisiert und sodann noch im Hochvakuum (Luftbad 110°, 0'01 mm *Hg*) destilliert. Kleine, grüne Kristallnadeln; Fp. 117'6° bis 118° (Lit. 118° bis 118'5°). Aufnahme: F_1 602, $t=72$; *Ugd s.*, *Sp s.* Ergebnis unzulänglich.

$\Delta\nu$ =(Grenze 490); 685 (0); 858 ($1/2$); 915 (1); 1041 (1); 1361 (5); 1537 (00); 1607 (0).

Meta: (Kahlbaum). Dreimal umkristallisiert aus heißem Alkohol mit Aktivkohle. Schwach gelbliche Nadeln; Fp. 92° (Lit. 91°). Aufnahme: F_1 572, $t=47$; F_1 573, $t=67$; *Ugd s.*, *Sp m.*

$\Delta\nu$ = (Grenze 520); 650 ($1/2$); 702 (0); 840 (4); 909 ($1/2$); 1005 (5) (f, e); 1149 (4) (f, e); 1210 ($1/2$); 1353 (12) (g, f, e); 1365 (4); 1444 (0); 1538 (5) (f, e); 1600 (4).

Para: (Schuchardt). Einmal aus Äthyl-, zweimal aus Methylalkohol mit Aktivkohle umkristallisiert bei rascher Abkühlung; kristallisiert schlecht aus zu groben, gelben Kristallen; Fp. 173° (unter Zersetzung) (Lit. 172°). Aufnahme: F_1 595, $t=87$; Ugd m., Sp ss. Ergebnis unzureichend.

$\Delta\nu$ = (Grenze 540); 906 (0); 1106 ($1/2$); 1358 (4) (f, e); 1585 ($1/2$).

12. Nitroxylol $O_2N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. 4-Nitro-*m*-Xylol (Heyl). Dreimalige Destillation im Vakuum. Kp.₁₈ 122° (Lit. Kp.₇₆₀ 244°). Die Substanz bleibt gelblich und absorbiert im Blau. Aufnahme an der Flüssigkeit: Pl. 3299, m. F., $t=24$; Pl. 3300, m. F., verengerter Spalt, $t=48$.

$\Delta\nu$ = 210 (5) (c); 356 (2) (c); 452 (2) (c); 530 (5) (e, c); 582 (5) (e, c); 722 (7) (f, e, c); 835 (7) (f, e, c); 931 (2) (e); 1078 (8) (f, e); 1117 ($1/2$?) (e); 1166 (3) (e); 1236 (7) (e); 1338 (15) (f, e); 1376 (5) (e); 1436 (4) (e); 1483 (6) (e); 1517 (4) (e); 1585 (10) (e); 1610 (9) (e); 1655 ($1/2$) (e); 2928 ($1/2$) (e).

3-Nitro-*o*-Xylol (Heyl). Einmal im Vakuum, zweimal im Hochvakuum (0.01 mm, 80° Luftbadtemperatur) destilliert. Kp.₁₃ 121° bis 129° (Lit. Kp.₂₀ 131° ; Kp.₇₆₀ 245° bis 246°). Die Substanz absorbiert in Blau. Aufnahme an der Flüssigkeit: Pl. 3308, m. F., $t=17$; Ugd m., Sp s.

$\Delta\nu$ = 198 (5) (c); 353 (1) (c); 510 (2) (c); 616 (3) (c); 750 (2) (c); 1086 ($1/2$) (e); 1223 ($1/2$) (e); 1343 (12) (f, e); 1384 ($1/2$) (e); 1474 ($1/2$) (e); 1515 ($1/2$) (e?); 1582 (6) (e); 1610 (2) (e); 2924 (0) (e).

2-Nitro-*m*-Xylol (Kahlbaum). Zweimalige Destillation im Hochvakuum. Kp._{0.06} 84.8° bis 84.6° ; Kp.₇₆₀ 221° bis 222° (Lit. Kp.₇₄₄ 225°). Aufnahme an der schwach gelblichen Flüssigkeit: Pl. 3309, m. F., $t=28$; Ugd ms., Sp m.

$\Delta\nu$ = 120 (4) (e); 201 (5) (e, c); 227 (5) (e, c); 386 (1) (e, c); 517 (5) (e, c); 576 (8) (e, c); 742 (6) (e, c); 849 (4) (e, c); 894 ($1/2$) (e); 988 ($1/2$) (e); 1072 (7) (e); 1124 ($1/2$) (e); 1167 (3) (e); 1260 (8) (f, e); 1366 (15) (f, e); 1460 ($1/2$) (e); 1523 (4) (e); 1583 (7) (e); 1612 ($1/2$) (e); 2930 (1) (e).

13. *p*-Fluornitrobenzol $F \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Aufnahme an der Schmelze mit großer Dispersion. A 163, m. F., $t=72$; Ugd s., Sp st., $n=41$.

$\Delta\nu$ = 305 (3b); 354 (2s); 410 (1d); 491 ($1/2$ d); 526 (1d); 595 (00); 627 (7) (f, e); 680 ($1/2$); 748 (3); 834 (0); 806 (1b?); 865 (15s) (g, f, e); 974 (0); 1110 (18) (g, f, e); 1150 (4) (f, e); 1182 (0); 1225 (3sb); 1244 (5); 1322 ($1/2$); 1344 (20s, Breite 12 cm^{-1}) (g, f, e); 1362 (8) (f, e); 1426 (3); 1492 (6s); 1526 (5sb, Breite 14 cm^{-1}); 1559 (00?); 1592 (13s) (f, e); 1618 ($1/2$); 1701 ($1/2$); 1730 ($1/2$); 3089 (2b).

Gegenüber der ersten Aufnahme (RERTZ-STOCKMAIR III) wurden neu gefunden die schwachen Linien 595, 706, 834, 974, 1182, 1322, 1559 (?), 1701 und der Traubant 1362. Bei einigen derselben dürfte es sich wohl um Kombinationstöne handeln. z. B. $1730 \approx 2 \cdot 863 \approx (627 + 1100)$.

Ich habe der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Forschungsstipendium und die anderweitige materielle Unterstützung dieser Untersuchung zu danken.

Zur Theorie der Hysterese bei Rotationsumwandlungen.

Von

H. Hartmann.

(Mit 4 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 12. 9. 42.)

Es wird gezeigt, daß sich die Stabilität der bei Rotationsumwandlungen beobachteten Hystereseschleifen auf dem Boden der SCHÄFERSchen Theorie nur verstehen läßt, wenn man das Bestehen von Übergangsverboten im Rotationstermspektrum annimmt. Die Eigenfunktionen und Eigenwerte des gekoppelten ebenen Rotatorpaares werden mitgeteilt.

Einleitung.

In einer grundlegenden Arbeit hat K. SCHÄFER¹⁾ die theoretische Behandlung der Rotationsumwandlungen weitgehend durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit macht K. SCHÄFER auch den Versuch, die bei zahlreichen Rotationsumwandlungen beobachtete stabile Hysterese zu erklären. Durch die SCHÄFERSche Theorie wird nicht verständlich gemacht, warum die Hystereseschleife, deren Auftreten zwar als möglich plausibel gemacht wird, tatsächlich auftritt und warum sie vor allem stabil ist. Wie wir hier an Hand einer eingehenden Analyse der vorliegenden Verhältnisse zeigen wollen, muß die SCHÄFERSche Theorie in diesem wesentlichen Punkt durch eine Zusatzannahme ergänzt werden.

1. Das Termsystem von Rotatorengruppen.

Um die Verhältnisse beim Zustandekommen von Rotationsumwandlungen überblicken zu können, betrachten wir in diesem ersten Abschnitt ein Modellsystem, das möglichst vollständig die wesentlichen Züge der realen, in Frage kommenden Kristalle aufweist und das doch noch so einfach ist, daß seine Behandlung übersichtlich bleibt.

Als solches Modellsystem betrachten wir die lineare Kette ebener Rotatoren. Die Rotatoren sind in Abb. 1 als Pfeile dargestellt, die jeweils um Achsen senkrecht zur Zeichenebene drehbar sein sollen. Die Lage des i -ten Rotators wird durch den Drehwinkel ϑ_i beschrieben.

¹⁾ K. SCHÄFER, Z. physik. Chem. (B) 44 (1939) 126.

Die potentielle Energie je zweier benachbarter Rotatoren soll von ihren Winkelkoordinaten so abhängen, als ob sie Dipolmomente trügen, deren Richtung mit der jeweiligen Pfeilrichtung zusammenfällt.

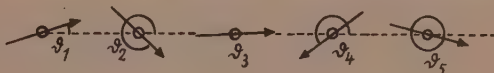


Abb. 1.

Die Energieterme einer N -gliedrigen Rotatorenkette der beschriebenen Art müssen mit Hilfe der SCHRÖDINGER-Gleichung:

$$\sum_{i=1}^N \frac{\partial^2 \psi}{\partial \vartheta_i^2} + \frac{8 \pi^2 J}{h^2} \left(E + c \sum_{i=1}^{N-1} \{ 3 \cos (\vartheta_i + \vartheta_{i+1}) + \cos (\vartheta_i - \vartheta_{i+1}) \} \right) \psi = 0 \quad (1)$$

der Rotatorenkette bestimmt werden. Diese Aufgabe ist natürlich im allgemeinen nicht exakt lösbar. Lediglich der triviale Fall $N=1$ und der Fall des Rotatorenpaares: $N=2$ sind einer strengen Behandlung zugänglich. Für $N=2$ nimmt (1) die spezielle Form (2) an:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \vartheta_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \vartheta_2^2} + \frac{8 \pi^2 J}{h^2} (E + c \{ 3 \cos (\vartheta_1 + \vartheta_2) + \cos (\vartheta_1 - \vartheta_2) \}) \psi = 0. \quad (2)$$

Wenn man in (2) die neuen Koordinaten

$$\varphi_1 = \frac{\vartheta_1 + \vartheta_2}{2}, \quad \varphi_2 = \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{2} \quad (3)$$

einführt, so erhält man

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi_2^2} + \frac{16 \pi^2 J}{h^2} (E + c \{ 3 \cos 2 \varphi_1 + \cos 2 \varphi_2 \}) \psi = 0. \quad (4)$$

Diese Gleichung kann durch den Ansatz

$$\psi = \Phi_1(\varphi_1) \Phi_2(\varphi_2) \quad (5)$$

in die beiden Teilgleichungen

$$\frac{d^2 \Phi_1}{d\varphi_1^2} + (\alpha + 3 A c \cos 2 \varphi_1) \Phi_1 = 0 \quad (6)$$

und

$$\frac{d^2 \Phi_2}{d\varphi_2^2} + (\beta + A c \cos 2 \varphi_2) \Phi_2 = 0 \quad (7)$$

separiert werden. In (6) und (7) haben A , α und β folgende Bedeutung:

$$A = \frac{16 \pi^2 J}{h^2}, \quad (8)$$

$$\alpha + \beta = A E. \quad (9)$$

(6) und (7) sind spezielle MATHIEUSche Gleichungen des allgemeinen Typs

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + (4 \eta - 16 q \cos 2 x) y = 0. \quad (10)$$

Bei der Lösung des vorliegenden Problems interessieren die periodischen Lösungen von (6) und (7), also die Funktionen Φ_1 und Φ_2 , die den Bedingungen

$$\left. \begin{aligned} \Phi_1(\varphi_1) &= \Phi_1(\varphi_1 + 2\pi) \\ \Phi_2(\varphi_2) &= \Phi_2(\varphi_2 + 2\pi) \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

genügen. Das sind bekanntlich für beide Gleichungen die MATHIEU-schen Funktionen

$$\left. \begin{aligned} ce_0(x), ce_1(x), ce_2(x), ce_3(x), \dots \\ se_1(x), se_2(x), se_3(x), \dots \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

die für (6) und (7) in verschiedener Weise von Ac abhängen, so daß also Lösungen der Form

$$\psi = f_1(\vartheta_1 + \vartheta_2) f_2(\vartheta_1 - \vartheta_2) \quad (13)$$

von Gleichung (2) vorhanden sind, bei denen f_1 und f_2 irgendwelche der Funktionen (12) bedeuten. Man kann nun leicht zeigen, daß die Lösungen der Form (13) auch die natürliche Randbedingung

$$\psi(\vartheta_1, \vartheta_2) = \psi(\vartheta_1 + 2\pi, \vartheta_2) = \psi(\vartheta_1, \vartheta_2 + 2\pi) = \psi(\vartheta_1 + 2\pi, \vartheta_2 + 2\pi) \quad (14)$$

der Gleichung (2) erfüllen. Jede der Funktionen f_1 bzw. f_2 läßt sich in Anbetracht der Periodizitätseigenschaften der MATHIEU-Funktionen durch eine FOURIER-Reihe darstellen. Nach dem Additionstheorem der trigonometrischen Funktionen können aber die Glieder dieser Reihen folgendermaßen umgeordnet werden:

$$\alpha_k \cos k \left(\frac{\vartheta_1 + \vartheta_2}{2} \right) = \alpha_k \left\{ \cos \frac{k}{2} \vartheta_1 \cos \frac{k}{2} \vartheta_2 - \sin \frac{k}{2} \vartheta_1 \sin \frac{k}{2} \vartheta_2 \right\}. \quad (15)$$

Die Reihenglieder und damit die Reihen sind also auch in ϑ_1 und ϑ_2 und nicht nur in φ_1 und φ_2 periodisch. Die Funktionen (13) sind demnach zulässige Lösungen von (2). Daß das auch alle zulässigen Lösungen sind, folgt aus der Vollständigkeit des Orthogonalsystems der trigonometrischen Funktionen, wenn man bedenkt, daß für $c \rightarrow 0$ (also mit abnehmender Kopplung der Rotatoren) die Funktionen (13) in trigonometrische übergehen und daß dabei keine orthogonalen Funktionen verlorengehen bzw. neu auftauchen können.

Die Eigenwerte η der MATHIEUSchen Gleichung (10) hängen von dem Parameter q ab:

$$\eta = \chi_\sigma(q), \quad (16)$$

und zwar steht σ als Zeichen dafür, daß für jeden Eigenwert (gekennzeichnet durch die zugehörige MATHIEU-Funktion) eine besondere Funktion χ gilt. Die Energieterme des Rotatorpaares sind demnach:

$$E_{\sigma, \sigma'} = A^{-1} \left\{ 4 \chi_\sigma \left(-\frac{3}{16} Ac \right) + 4 \chi_{\sigma'} \left(-\frac{Ac}{16} \right) \right\}. \quad (17)$$

In Abb. 2 ist als Beispiel der tiefliegende Teil des Termspektrums für $c=16/A$ dargestellt.

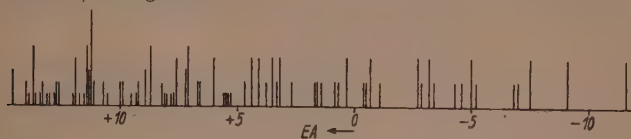


Abb. 2.

Die Bestimmung der Termspektren linearer Rotatorenketten mit $N > 2$ ist nur mit Störungsmethoden angenähert durchführbar. Zur Lösung dieser Aufgabe bieten sich verschiedene Möglichkeiten, die sich im wesentlichen durch die verschiedene Wahl der Eigenfunktionen nullter Näherung unterscheiden. Außer der Möglichkeit, Eigenfunktionen nullter Näherung aus Einrotatoreigenfunktionen zu konstruieren, besteht auch die Möglichkeit, die eben bestimmten Eigenfunktionen des gekoppelten Rotatorpaares zu dem Zweck zu verwenden. Will man von Einrotatoreigenfunktionen ausgehen, ist wieder zu entscheiden, ob man den freien ebenen Rotator oder den behinderten ebenen Rotator mit der Behinderungsenergie

$$-c \cos \vartheta \quad (18)$$

oder den beschränkten ebenen Rotator bevorzugen soll.

Die Eigenfunktionen des freien und des gehemmten Rotators sind bekannt¹⁾. Wegen der Eigenfunktionen des beschränkten ebenen Rotators vgl. eine gleichzeitig erscheinende Veröffentlichung²⁾.

Um den folgenden Gedankengang nicht unnötig zu komplizieren, sehen wir von der Entartung der Einrotatorterme ab, nehmen also an, daß das Einrotatorproblem, von dem wir ausgehen, die Folge

$$\begin{array}{l} \psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4, \dots \\ E_1, E_2, E_3, E_4, \dots \end{array} \quad (19)$$

der Eigenfunktionen ψ_i mit den zugehörigen Energiewerten E_i besitzt. Eigenfunktionen nullter Näherung einer Rotatorenkette kann man multiplikativ aus den ψ_i aufbauen, so daß etwa

$$\psi = \psi_2(1) \psi_1(2) \psi_1(3) \psi_3(4) \psi_1(5) \psi_2(6) \dots \quad (20)$$

¹⁾ A. SOMMERFELD, Atombau und Spektrallinien II. S. 38. E. TELLER und K. WEIGERT, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Fachgr. II, Nr. 40. 1933.

²⁾ H. HARTMANN, Künstliche Grenzbedingungen in der wellenmechanischen Störungsrechnung. Erscheint in Ann. Physik.

solch eine Funktion darstellt, wo die Zahlen in den Klammern für die Koordinaten der die Zahlen als Nummern (in der Kette) tragenden Rotatoren stehen. Zu der angegebenen Produktfunktion würde in nullter Näherung der Eigenwert

$$E = E_2 + E_1 + E_1 + E_3 + E_1 + E_2 + \dots \quad (21)$$

gehören. Zum selben Eigenwert (21) gehören aber noch weitere Eigenfunktionen, die aus (20) durch Vertauschung der Argumente der Einzel- ψ entstehen, wie etwa die Funktion

$$\psi = \psi_1(1) \psi_2(2) \psi_1(3) \psi_3(4) \psi_1(5) \psi_2(6) \dots \quad (22)$$

Bei einer Kette von N Rotatoren sind das $N!$ Funktionen, wenn alle ψ_i verschiedenen Index i tragen. Wenn jeweils N_i mit demselben Index i vorhanden sind, sind es insgesamt

$$\frac{N!}{\prod_{i=1}^N N_i!}$$

Eigenfunktionen nullter Näherung, die in nullter Näherung zu demselben Eigenwert gehören. Aus all diesen Funktionen werden Linearkombinationen gebildet und mit ihnen die Störungsrechnung mit der Wechselwirkungsenergie der Dipole als Störungsglied durchgeführt. Im allgemeinen werden dabei die hochentarteten Terme aufspalten, so daß sich bei großem N eine außerordentlich große Zahl von Einzeltermen ergibt.

Jeder der in den Linearkombinationen auftretenden Produkt-eigenfunktionen vom Typ (20) bzw. (22) entspricht ein „Satz“ von Quantenzahlen, für die beiden angeschriebenen Funktionen lauten diese Sätze:

$$211312 \dots$$

$$121312 \dots$$

Würde die Störungsrechnung jeder Einzelproduktfunktion einen der bei der Aufspaltung entstehenden Terme zuordnen, so könnte man davon sprechen, daß in der Rotatorenkette, wenn sie sich in dem diesem Term zugehörigen Zustand befindet, die Einzelrotatoren sich in nullter Näherung in bestimmten, durch den entsprechenden Quantenzahlensatz angegebenen (Einrotator-) Zuständen befinden. Das ist aber, da im allgemeinen nur einer Linearkombination der Produktfunktionen ein Zustand entspricht, nicht möglich. Man darf also auch in nullter Näherung nicht davon sprechen, daß in einem gekoppelten Rotatorensystem sich ein bestimmter Einzelrotator in

einem bestimmten Quantenzustand befindet. Eine solche Vorstellung, die freilich sehr naheliegt, ist physikalisch sinnlos. Mit anderen Worten: Im gekoppelten Rotatorensystem kommen den Einzelrotatoren keine Quantenzustände zu, vielmehr besitzt nur das Gesamtsystem Zustände und Energieeigenwerte.

Es war oben nur gesagt worden, daß die in Anbetracht des besprochenen Austausches hochentarteten Terme im allgemeinen bei Einschaltung der Wechselwirkungen zwischen den Rotatoren aufspalten werden. Gerade über das Ausmaß der Aufspaltung läßt sich aber ohne die Durchführung der komplizierten Störungsrechnung etwas aussagen.

Wenn man nämlich zunächst einmal die hohen Terme der Rotatorenkette betrachtet, so ist leicht einzusehen, daß diesen Termen klassisch eine heftige Rotation der Einzelrotatoren entspricht. Bei starker Rotation der ganzen Kette werden sich aber die von den übrigen Rotatoren auf einen bestimmten Rotator wirkenden rotationsbehindernden Kräfte praktisch gegenseitig aufheben. Die Rotatoren rotieren also frei. Um die hohen Terme mit einem Störungsverfahren zu erhalten, wird man bei der Bildung der Produkteigenfunktionen deshalb zweckmäßig von den Eigenfunktionen des freien Einzelrotators ausgehen. Der Energieoperator der Kette wird dann praktisch gut durch eine Summe aus dem Energieoperator des freien Einzelrotators angenähert. Man erhält mit anderen Worten als Resultat, daß wegen praktisch verschwindender Störungsenergie die so gebildeten Eigenfunktionen nullter Näherung nicht aufspalten. Eine analoge Überlegung zeigt: Den tiefen Termen der Rotatorenkette entspricht klassisch ein Bewegungszustand der Einzelrotatoren, der für alle als Pendelschwingung in einem nahezu zeitunabhängigen rotationsbehindernden Feld (herrührend von den im Zeitmittel gerichteten benachbarten Rotatoren) zu beschreiben ist. Dieses Feld besitzt bei unserem Modellsystem die Kettenachse als Symmetrieachse. Um die tiefen Terme mit einem Störungsverfahren zu ermitteln, wird man hier also zur Bildung der Produktfunktionen nullter Näherung zweckmäßig von den Eigenfunktionen des gehemmten Rotators ausgehen. Durch geeignete Wahl der Hemmungskonstante kann man dann erreichen, daß der exakte Energieoperator praktisch mit einer Summe aus dem Energieoperator des gehemmten Rotators übereinstimmt. Die Störungsenergie verschwindet also wieder, und man erhält als Resultat, daß auch die tiefen Terme der Rotatorenkette nicht

aufspalten. Damit ist über den hohen und den tiefen Teil des Termspektrums der Rotatorenkette bekannt, daß in diesen Energiegebieten relativ wenige, dafür aber hochentartete Terme liegen.

Eine ähnliche Überlegung wie die eben angestellte über das Gebiet mittlerer Energien ergibt: Den mittleren Termen der Rotatorenkette entsprechen klassische Bewegungszustände, deren hervorstechende Eigenschaft ist, daß die Einzelrotatoren ganz verschiedenartige Bewegungen ausführen, je nachdem die benachbarten Rotatoren schon voll rotieren oder noch Pendelschwingungen ausführen oder teils rotieren und teils Pendelschwingungen ausführen. Die rotationsbehindernden Kräfte, die von der jeweiligen Umgebung auf einen Einzelrotator ausgeübt werden, sind erstens zeitabhängig und



Abb. 3.

zweitens im gleichen Zeitpunkt für die verschiedenen Rotatoren verschieden. Jedenfalls läßt sich also nicht mehr für alle Rotatoren ein und dasselbe Einrotatorproblem finden, dessen Eigenfunktionen zur Bildung von Produktfunktionen nullter Näherung in solcher Weise genähert wäre, daß die Störungsenergie praktisch verschwindet. Als Folge davon ist zu erwarten, daß die Terme nullter Näherung, die im mittleren Energiegebiet liegen, stark aufgespalten werden. Im mittleren Energie-

gebiet weist also das Termspektrum der Rotatorenkette eine dichte Folge gering entarteter Einzeltermine auf (Abb. 3). Diese Folge kann man in Analogie zu den Termschemen der Kristalle als Band bezeichnen.

Das Auftreten eines solchen Bandes ist offensichtlich für die Tatsache verantwortlich zu machen, daß Gesamtheiten von Gruppen gekoppelter Rotatoren in der Kurve der spezifischen Wärme die als Rotationsumwandlungen bezeichneten Anomalitäten aufweisen.

2. Statistik der Gesamtheiten von Rotatorengruppen.

Nachdem jetzt das Termspektrum einer Modellrotatorengruppe bekannt ist, kann untersucht werden, welche thermodynamischen Eigenschaften Gesamtheiten aus mehreren solcher Gruppen besitzen und wie sich insbesondere die stabile Hysterese erklären läßt.

Den Beweis dafür, daß sich tatsächlich Anomalitäten im Energieinhalt ergeben, wenn man die Zustandssumme für ein Termspektrum des in der Abb. 3 angedeuteten Types bildet, übergehen wir der Kürze

halber. Er läßt sich an Hand solcher Modelltermschemen leicht erbringen. Dafür wenden wir uns sofort der Frage der Hysterese zu.

Der jeweilige statistische Makrozustand (im Sinne der klassischen Quantenstatistik) der in Rede stehenden Gesamtheit kann dadurch beschrieben werden, daß angegeben wird, wieviel Bildpunkte sich auf den einzelnen Termen des Spektrums befinden. Jedem Bildpunkt entspricht dabei eine Rotatorengruppe (für den Fall des in 1 behandelten Modells also einer Rotatorenkette). Die Bildpunkte sind über das Termspektrum so verteilt, daß die Besetzungszahlen für ein charakteristisches Energiegebiet ein Maximum ergeben und nach hohen und tiefen Energien hin abfallen.

Das charakteristische Gebiet verlagert sich mit steigender Temperatur zu höheren Energien. Das Energiegebiet um die charakteristische Energie, in dem die überwiegende Mehrzahl der Bildpunkte liegt, hat eine Breite von der Größenordnung kT . Es ist also, wenn die Kettenlänge N groß ist (etwa gleich der LOSCHMIDTSchen Zahl), sehr schmal im Verhältnis etwa zu dem Abstand des „Bandes“ vom tiefsten Term des Spektrums. (Diese Differenz läßt sich ja aus der Lage experimentell beobachteter Umwandlungstemperaturen als von der Größenordnung RT abschätzen, wenn man die Rotatorengruppen mit Kristalliten identifiziert.)

Innerhalb des charakteristischen Gebietes wechseln die Bildpunkte häufig von einem Termwert zum anderen, jedoch in solcher Weise, daß die Verteilung, abgesehen von statistischen Schwankungen, stationär bleibt. Bei Schwankungen, die die Größenordnung kT haben, werden die Bildpunkte aus diesem Grunde das charakteristische Energiegebiet kaum verlassen.

Führt man einer solchen Gesamtheit Energie zu, so wird sich das charakteristische Energiegebiet nach oben verlagern. Die Mehrzahl der Bildpunkte wird also zu höheren Termwerten übergehen. Wenn nun bei vielen Rotationsumwandlungen eine absolut stabile Hysterese zu beobachten ist, so läßt sich das statistisch nur so verstehen, daß die Bildpunkte, wenn sie in das für die Umwandlung charakteristische Energieband eintreten, nicht sämtliche in dem betreffenden charakteristischen Energiegebiet liegenden Terme besetzen können, sondern daß ihnen nur eine Auswahl von Termen zur Besetzung zur Verfügung steht. Diese Auswahl A_1 muß eine andere sein als die Auswahl A_2 , die den Bildpunkten zur Besetzung zur Verfügung steht, wenn sie von hohen Termen her in das Energieband eindringen.

Eine andere Erklärung der Hysterese ist wohl nicht möglich. Es müssen aber, und das scheint uns das wesentliche Ergebnis dieser Gedankengänge zu sein, vor allem Übergangsverbote zwischen den Termserien A_1 und A_2 angenommen werden, wenn die Stabilität der Hystereseschleife verständlich sein soll. Und zwar muß sowohl die Wahrscheinlichkeit spontaner Übergänge wie die von Übergängen, die durch die Gitterschwingungen induziert werden könnten, verschwinden. Außerdem müssen, damit an den beiden Enden der Hystereseschleife weitere Energiezufuhr bzw. -abgabe möglich ist, die Verhältnisse am oberen bzw. unteren Ende des Energiebandes so sein, wie es schematisch in Abb. 4 dargestellt ist. Die Übergangswahrscheinlichkeit für die Übergänge $1-2'$ und $1-2''$ brauchen

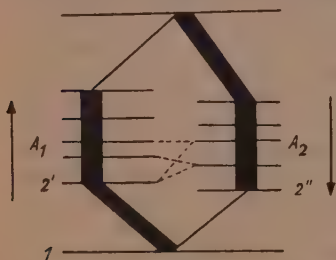


Abb. 4.

nur überhaupt verschieden zu sein, damit Hysterese eintritt. Die Breite der Hystereseschleife wird dagegen von dem Unterschied der beiden Wahrscheinlichkeiten abhängen.

Auf die Frage nach der Ursache solcher Übergangsverbote bzw. verschiedener Übergangswahrscheinlichkeiten läßt sich natürlich keine befriedigende Antwort geben. Einen Hinweis auf

eine mögliche Ursache gibt die Tatsache, daß offensichtlich die Ausbildung zweier nicht kombinierender Termsysteme auf das Bandgebiet beschränkt ist. Zu einem hochentarteten Term des hohen oder niedrigen Energiegebietes gehören gleichzeitig Eigenfunktionen verschiedenen Symmetriecharakters. Ein solches Zusammenfallen von Termen verschiedenen Symmetriecharakters wird im Band, wegen der Aufhebung der Entartungen, wenn überhaupt, nur selten vorkommen. Das deutet darauf hin, daß eventuell die Nichtinterkombination der zwei Termfolgen A_1 und A_2 durch verschiedene Symmetrieeigenschaften der Terme der beiden Folgen zu erklären wäre.

3. Rotatorengruppen und Schäfersche Bezirke.

Schließlich müssen wir noch die Frage erörtern, welche realen Gebilde den Rotatorengruppen zuzuordnen sind. Offensichtlich sind das solche Kristallgebiete, die mit ihrer Umgebung nicht in Rotations-

kopplung stehen, und als solche Bezirke können nur Kristallite angesehen werden, die durch Unordnungs- oder Bruchzonen von der Umgebung gesondert sind. Insbesondere sind die SCHÄFERSchen Bezirke nicht mit unseren Rotatorengruppen zu identifizieren. Die „Bezirke“ der SCHÄFERSchen Theorie sind eine aus dem halbklassischen SCHÄFERSchen Modell sich ergebende Vorstellung, die den Verhältnissen nicht gut entspricht, da, wie in 1 gezeigt, Rotatorengruppen, die mit ihrer Umgebung noch in Rotationskopplung stehen (und SCHÄFER identifiziert die Bezirke nicht mit Kristalliten), keine Quantenzahlsätze und damit individuelle Rotationszustände zugeordnet werden können. Wenn man aber die SCHÄFERSche Vorstellung, daß ein Kristallit, der sich bei einer Temperatur T auf dem aufsteigenden Ast der Hystereseschleife befindet, anders aus „Bezirken“ zusammengesetzt ist als derselbe Kristallit bei der nämlichen Temperatur auf dem absteigenden Ast, so interpretiert, daß der dem Kristallit entsprechende Bildpunkt in beiden Fällen auf verschiedenen Termen sich befindet, dann stimmt die hier geäußerte Ansicht mit der SCHÄFERSchen überein. Der Unterschied ist nur, daß bei der halbklassischen Theorie die bezüglichlichen Beständigkeiten zweier verschiedener Zustände bei derselben Temperatur bei genauerem Zusehen unverständlich bleiben. Die Stabilität der Hysterese kann, wenn man sie überhaupt auf dem Boden der SCHÄFERSchen Theorie verstehen will, nur als typischer Quanteneffekt aufgefaßt werden.

Für ihre Hilfe bei der numerischen Berechnung des Termspektrums Abb. 2 habe ich meiner Frau bestens zu danken.

Frankfurt a. M., Institut für Physikalische Chemie.

Das Trennrohr.

IV. Darstellung der Isotope ^{81}Kr und ^{82}Kr .

Von

K. Clusius und G. Dickel.

(Mit 3 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 19. 9. 42.)

Elemente, die mehr als 2 Isotope enthalten, lassen sich dadurch in ihre Komponenten zerlegen, daß man

1. aus dem natürlichen Gemisch zuerst ein binäres Gemenge abspaltet, auf das man dann bekannte Zerlegungsprinzipien anwendet. Hierfür sind die Randkomponenten besonders geeignet, falls sie zu den häufigen Isotopen gehören;

2. die Mittelkomponenten zunächst anreichert, indem man laufend von beiden Rändern her die leichten und schweren Isotope wegnimmt.

Wir haben wesentlich nach dem ersten Verfahren in der schon früher benutzten 27 m langen Trennrohranlage 10 l Krypton in 28 Monaten unter Aufwendung von 32000 kWh verarbeitet und 850 cm³ ^{80}Kr und 500 cm³ ^{84}Kr aus dem natürlichen Elementgemisch erhalten:

normales Krypton: 0'35% ^{78}Kr ; 2'01% ^{80}Kr ; 11'52% ^{82}Kr ;
11'52% ^{83}Kr ; 57'13% ^{84}Kr ; 17'47% ^{86}Kr ;

Trennrohrkrypton: 850 cm³ ^{80}Kr mit 0,5% ^{84}Kr ;
500 cm³ ^{84}Kr mit 1 % ^{80}Kr und 0'75% ^{83}Kr .

Die Betriebsüberwachung der Trennung wurde durch Gasdichteanalysen, die Kontrolle der Reinheit mit einem Parabel-Massenspektrographen ausgeführt. Die letztere Aufgabe hatten freundlichst die Herren HERZOG und BONISCH in Wien übernommen.

Unter Hinzuziehung der Trennrohrtheorie ergibt sich aus unseren Versuchen eine experimentelle Thermodiffusionskonstante bei 450° abs. für ^{80}Kr gegen ^{84}Kr von

$$\alpha_{\text{exp.}} = 3'4 \cdot 10^{-3};$$

unter Berücksichtigung der Abweichung des Trennrohrs von der Idealität wird

$$\alpha_{\text{kor.}} \approx 4'7 \cdot 10^{-3}.$$

Diese Werte entsprechen einem Reduktionsfaktor R_T auf idealstarre Kugeln von

$$R_{T \text{ exp.}} = 0'32; \quad R_{T \text{ kor.}} = 0'45.$$

Die Theorie liefert

- | | |
|--|---------------|
| a) aus der Selbstdiffusion | $R_T = 0'78,$ |
| b) nach dem Abstoßungsgesetz aus der Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit | $R_T = 0'34,$ |
| c) aus der kritischen Temperatur mit dem korrigierten ν 9.
$\nu' = 5$ -Modell von JONES | $R_T = 0'24.$ |

Die Theorie des Trennrohrs liefert die richtige Konzentrationsverteilung zweier Isotope in der Vertikalrichtung, wie am ^{86}Kr — ^{84}Kr gezeigt wird. Vorhandene Abweichungen werden ebenso wie die früher am Chlorwasserstoff beobachteten Unstimmigkeiten durch ungenügende Einstellung des Endzustandes erklärt.

Einleitung.

In früheren Arbeiten haben wir die grammweise Gewinnung der reinen Isotope ^{35}Cl , ^{37}Cl , ^{20}Ne und ^{22}Ne im Trennrohr beschrieben¹⁾. Dabei handelt es sich um binäre Isotopengemische, wenn man von dem seltenen ^{21}Ne absieht, das bei den Versuchen nicht merklich in Erscheinung treten konnte. Viele natürliche Elemente bestehen jedoch aus mehr als 2 Isotopen und lassen sich keineswegs so einfach wie Chlor oder Neon aufspalten. Man darf aber vor der Trennung komplizierterer Gemische nicht zurückschrecken, wenn man das spröde Problem der Isotopentrennung grundsätzlich fördern will. Außerdem müssen die dabei zu erwartenden Erfahrungen noch andersartigen Aufgaben, z. B. der technisch wichtigen Verarbeitung von organischen Substanzgemischen mit nahe beieinanderliegenden Siedepunkten, zugute kommen.

Als wir die Elemente mit mehr als 2 Isotopen durchmusterten, fiel unsere Wahl bald auf das Krypton. Der reine Chemiker mag es bedauern, daß wieder eines der in chemischer Hinsicht so uninteressanten Edelgase untersucht wurde. Für uns mußten aber noch andere als rein chemische Gesichtspunkte maßgebend sein. Die geplante Untersuchung sollte auch einen experimentellen Beitrag zu der Frage nach der Größe der Thermodiffusionskonstanten liefern. Ihre Berechnung ist eine verwickelte Aufgabe und hat im Augenblick allein bei den Edelgasen mit einiger Aussicht auf Erfolg angegriffen werden können. Es ist daher keineswegs überflüssig, sondern vielmehr höchst wünschenswert, über die Thermodiffusionsverhältnisse gerade bei diesen Elementen näheren Aufschluß zu gewinnen.

Krypton besteht aus 6 Komponenten mit folgender Häufigkeitsverteilung:

$$\begin{array}{l} 0.35\% \text{ } ^{78}\text{Kr}; \quad 2.01\% \text{ } ^{80}\text{Kr}; \quad 11.52\% \text{ } ^{82}\text{Kr}; \quad 11.52\% \text{ } ^{83}\text{Kr}; \\ 57.13\% \text{ } ^{84}\text{Kr}; \quad 17.47\% \text{ } ^{86}\text{Kr}. \end{array}$$

Es ist günstig, daß die beiden schwersten Isotope etwa drei Viertel der Gesamtmenge ausmachen und um 2 Masseneinheiten auseinander liegen. Das Randisotop ^{86}Kr sollte verhältnismäßig leicht abzu-

¹⁾ K. CLUSIUS und G. DICKEL, Z. physik. Chem. (B) 44 (1939) 451; 48 (1940) 50.

spalten sein, zumal es mit über 17% in ausreichender Menge vorkommt. Viel schwieriger ist dagegen die Isolierung des Hauptisotops ^{84}Kr , obwohl es glücklicherweise schon zu über 57% anfänglich vorhanden ist. Der naheliegende Gedanke, auf der schweren Seite so lange reines ^{86}Kr unter dauernder Einstellung des Trennrohrgleichgewichts abzuscheiden, bis es dem Ausgangsgas völlig entzogen ist, worauf die Trennung von ^{84}Kr erfolgen müßte, erweist sich bei genauerer Überlegung als undurchführbar. Denn der Transport eines Isotops der Konzentration γ ist bei kleinen Konzentrationen γ proportional. Mit sinkender Konzentration werden also die zur Gleichgewichtseinstellung nötigen Zeiten immer größer. Im vorliegenden Falle würde es schätzungsweise einige Jahrzehnte dauern, um in der benutzten Trennanlage aus 10 l Krypton erst alles ^{86}Kr und dann reines ^{84}Kr abzuscheiden! Man darf also die Einstellung des Gleichgewichts gar nicht abwarten und muß anders vorgehen. Dafür gibt es prinzipiell zwei Wege:

1. Man spaltet aus dem natürlichen Gemenge zuerst ein binäres Gemisch ab, auf das man dann die bekannten Zerlegungsprinzipien anwendet. Für diese Arbeitsweise sind die Randkomponenten besonders geeignet, falls sie zu den häufigen Isotopen gehören, wie es bei den schweren Kr-Isotopen der Fall ist. Es käme danach beim ersten Schritt die Isolierung eines Gemisches von ^{84}Kr — ^{86}Kr in Frage, das möglichst kein ^{83}Kr enthält.

2. Will man dagegen allgemein die Mittelkomponenten anreichern, so trennt man am besten gleichzeitig von beiden Rändern her die leichteren und schwereren Isotopen ab, wobei das Ausgangsgemisch an passender Stelle der Trennanlage zugeführt werden muß.

Wir haben im wesentlichen auf dem unter 1 beschriebenen Wege aus 10 l Krypton 850 cm³ ^{86}Kr und 500 cm³ ^{84}Kr in hoher Reinheit isolieren können¹⁾.

Theoretische Vorbemerkungen.

1. Aus äußeren Gründen mußten wir uns mit derselben Anlage begnügen, die schon zur Trennung der Chlor- und Neonisotope gedient hatte. Die neue Aufgabe war jedoch schwieriger. Der relative Massen-

¹⁾ Über vorläufige Mitteilungen siehe K. CLUSIUS und G. DICKEL, Naturwiss. 28 (1940) 711; 29 (1941) 560.

unterschied ist zwischen ^{83}Kr und ^{84}Kr fast 5mal kleiner als zwischen $H^{35}\text{Cl}$ und $H^{37}\text{Cl}$ bzw. 8mal kleiner als zwischen ^{20}Ne und ^{22}Ne . Wir mußten uns daher über die optimalen Versuchsbedingungen klar werden und diese möglichst genau einhalten, wenn der Enderfolg nicht ausbleiben sollte. Für diese Überlegungen folgen wir der Darstellung von JENSEN, der die von verschiedenen Autoren herrührenden Ansätze zusammengestellt und in eine für den praktischen Gebrauch handliche Form gebracht hat¹⁾.

2. Die Drahttemperatur wurde so hoch gewählt, wie es die Festigkeit des Platinmaterials nur irgend zuließ. Wir konnten allerdings über 700° bis 750°C im Dauerbetrieb nicht hinausgehen, da sonst irreversible Verlängerungen auftraten. Der optimale Gasdruck für die größte Trennschärfe läßt sich dann nach WALDMANN-JENSEN aus der Beziehung berechnen:

$$R_0 = 5.57 \sqrt[3]{\ln \frac{R_r}{r} \cdot \frac{\ln \frac{R_r}{r} - 1}{\ln \frac{R_r}{r} - 1.88} \cdot \frac{\tau D \bar{T}}{g \varrho \Delta T}} \quad (1)$$

Hierbei bedeuten R_0 den „charakteristischen Rohrradius“, R_r den tatsächlichen Rohrradius, r den Drahtradius, g die Erdbeschleunigung, ϱ die mittlere Gasdichte, η die mittlere Zähigkeit, D den Koeffizienten der Selbstdiffusion, T die mittlere Gastemperatur und ΔT die Temperaturdifferenz zwischen heißer und kalter Wand. In diese Beziehung führen wir den Druck p , die Gaskonstante R und das Molgewicht M mit dem Gasgesetz

$$p = \frac{\varrho R T}{M}$$

ein und ersetzen den Selbstdiffusionskoeffizienten durch den Ausdruck

$$D = f \frac{\tau}{\eta} \quad (2)$$

Dann ergibt sich

$$p = \frac{\tau R \bar{T}}{M} \sqrt[3]{\left(\frac{5.57}{R_0}\right)^3 \frac{f \bar{T}}{g \Delta T} \ln \frac{R_r}{r} \frac{\ln \frac{R_r}{r} - 1}{\ln \frac{R_r}{r} - 1.88}} \quad (3)$$

Von besonderer Bedeutung ist die zu dem charakteristischen Radius R_0 gehörende „charakteristische Länge l “, die die Länge des

¹⁾ H. JENSEN, Angew. Ch. **54** (1941) 405; siehe auch H. JENSEN und L. WALDMANN, Naturwiss. **29** (1941) 467.

Trennrührstückes angibt, an dessen Enden das relative Konzentrationsverhältnis zweier Isotope um das e -fache geändert ist:

$$l = \ln \frac{R_r}{r} \frac{\ln \frac{R_r}{r} - 1.88}{\ln \frac{R_r}{r} - 2} \cdot \frac{0.373 R_0 \bar{T}}{\alpha \Delta T} \left[\left(\frac{R_r}{R_0} \right)^4 + 2 \left(\frac{R_0}{R_r} \right)^2 \right]. \quad (4)$$

In dieser Beziehung bedeutet α die Thermodiffusionskonstante, die bei bekannter charakteristischer Länge, die sich experimentell bestimmen läßt, aus (4) berechnet werden kann.

3. Für die praktische Anwendung sind die Versuchsbedingungen von Interesse, bei denen l ein Minimum wird, da die Anordnung dann ein Maximum an Trennschärfe aufweist. Dabei sind zwei Fälle zu unterscheiden.

1. Trennung bei vorgewähltem Druck. Man muß beachten, daß durch die Beziehung (3) der Gasdruck mit R_0 verknüpft wird. Die kürzeste charakteristische Länge ergibt sich daher, falls man bei einem bestimmten Gasdruck arbeiten will, aus (4), wenn man R_0 konstant hält und l nach R_r differenziert. Dann findet man als Minimumbedingung $R_r = R_0$. Diese Betrachtung muß man benutzen, wenn eine Trennanlage neu gebaut werden soll, da man dann über den Rohrradius R_r noch verfügen kann.

2. Trennung bei vorgegebenem Radius R_r . Meist wird man aber mit einer vorhandenen Anlage arbeiten müssen, wie es auch bei uns der Fall war. Dann ist R_r vorgegeben, und man muß in (4) l nach R_0 differenzieren, worauf man als Minimumbedingung $R_r = \sqrt[3]{2} R_0 = 1.12 R_0$ erhält, verschieden von Fall 1¹⁾.

4. Eine besondere Schwierigkeit für die Anwendung der Gleichung (3) rührt daher, daß sie exakt nur für kleine Temperaturdifferenzen gilt. Bei großen Temperaturdifferenzen, wie wir sie anwendeten, darf nicht die arithmetische Mitteltemperatur zwischen heißer und kalter Wand und ein entsprechendes Mittel für die Zähigkeit eingesetzt werden, sondern es sind wegen der annähernd logarithmischen Temperaturverteilung im Rohr niedrigere Werte zu wählen. Die Frage dieser Mittlung soll in einer späteren Arbeit ausführlich behandelt werden; für unseren Zweck genügt es, einer Faustregel zu folgen, nach der man die Übereinstimmung zwischen Theorie

¹⁾ Siehe dazu auch L. WALDMANN, Z. Physik 114 (1939) 71.

und Experiment herstellen kann, wenn die arithmetische Mitteltemperatur um etwa 30% erniedrigt und die Zähigkeit für diese korrigierte Temperatur eingesetzt wird. Eine genauere Mittlung ist gerade beim Krypton von bedingtem Wert, da die Zähigkeit nur zwischen 0° und 100° C bekannt ist und die Thermodiffusionskonstante gerade für dieses Edelgas in dem benützten Temperaturbereich noch außerordentlich temperaturabhängig ist. Dazu kommt, daß tägliche Schwankungen der Netzspannung von durchschnittlich 5% entsprechende Änderungen der Drahttemperatur zur Folge haben, die eine genaue Festlegung der Mitteltemperatur ohnehin nicht gestatten. Nach dieser Überlegung haben wir $\bar{T} = 450^\circ$ zwischen 1000° abs. für den Draht und 300° abs. für die Wand gewählt.

5. Die Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit des Kryptons kann man zwischen 0° und 100° C entweder nach SUTHERLAND durch die Beziehung

$$\eta = 2.33 \cdot 10^{-4} \left(\frac{T}{273} \right)^{3/2} \frac{461}{188 + T} \quad (5a)$$

oder mit der Potenzfunktion

$$\eta = 2.33 \cdot 10^{-4} \left(\frac{T}{273} \right)^{0.86} \quad (5b)$$

darstellen¹⁾. Beide Gleichungen liefern bei der Extrapolation bis 450° abs. auf 0.5% übereinstimmende Werte.

6. Den Proportionalitätsfaktor f in Gleichung (2) haben GROTH und HARTECK bei Zimmertemperatur zu 1.30 ermittelt²⁾. Mangels anderer Daten benützen wir diesen Wert auch bei 450° abs., zumal für ihn nur eine geringe Temperaturabhängigkeit zu erwarten ist und er das Ergebnis nur unter der Wurzel beeinflußt.

7. Wir verwenden demnach die Daten

$$\begin{aligned} \eta &= 3.55 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-1} \text{ sec}^{-1}, \\ \bar{T} &= 450^\circ \text{ abs.}, \\ \Delta T &= 700^\circ, \\ R &= 82.04 \text{ cm}^3 \text{ Atm./Mol}, \\ M &= 83.82 \text{ g/Mol}, \\ R_0 &= 0.37_5 \text{ cm}, \\ R_r &= 0.42 \text{ cm}, \\ r &= 0.02 \text{ cm}, \quad g = 981 \text{ cm sec}^{-2}, \quad f = 1.30. \end{aligned}$$

¹⁾ MÜLLER-POUILLETS Lehrbuch der Physik, Bd. III, 2. Teil, Braunschweig 1925, S. 418; H. JEANS, Dynamische Theorie der Gase, Braunschweig 1926, S. 362.

²⁾ W. GROTH und P. HARTECK, Z. Elektrochem. 47 (1941) 167.

Setzt man diese Werte in Gleichung (3) ein, so erhält man für den optimalen Druck $p_0 = 0.62$ Atm.

Aus diesem Ergebnis ersieht man, daß in der Münchner Anlage für die Kr-Trennung ein Spielraum von 0.62 bis 0.95 Atm. (Münchner Barometerstand) zur Verfügung stand, was aus verschiedenen Gründen vorteilhaft war. Bei höheren Drucken steigt nämlich der Transport quadratisch mit dem Druck an, während die Trennschärfe in derselben Weise abnimmt. Daraus ergeben sich im Hinblick auf die beschränkte verfügbare Kryptonmenge sofort die besten Versuchsbedingungen. Man arbeitet bei relativ hohem Druck, solange die Ausgangskonzentration des anzureichernden Isotops noch groß genug ist. Diese sinkt infolge der laufenden Abtrennung des Isotops, wodurch sich die in der Anlage überhaupt erreichbare Trennung vermindern würde. Dieser Effekt wird aber bei geeigneter Wahl der Dimensionen des Vorratsgefäßes kompensiert durch die Steigerung der Trennschärfe infolge der mit der Entnahme des gewünschten Isotops verbundenen Drucksenkung, so daß die anfänglich erreichbare Endkonzentration annähernd aufrechterhalten bleibt. Legt man schließlich auf die Reindarstellung eines Isotops Wert, so wird man möglichst beim optimalen Druck arbeiten.

8. Die voranstehende Rechnung bezieht sich, wie oben erwähnt, auf die 27 m lange Anlage von 0.42 cm Radius. Die Verwendung des 9-m-Rohres mit 0.64 cm Radius war zwecklos, da der optimale Arbeitsdruck bei nur 0.27 Atm. gelegen hätte. Da auch eine Zusammenschaltung mit den engeren Rohren nicht in Frage kam, wurde von einer Verwendung des 9-m-Rohres ganz abgesehen.

Analysenverfahren.

1. Der Fortgang der Trennung wurde wieder durch exakte Messung der Gasdichte mit der Schwebewaage verfolgt. Es wurden an den gemessenen Werten Korrekturen für die Verlagerung des Schwerpunkts der Auftriebskugel durch den Gasdruck und für die Abweichung vom idealen Gaszustand angebracht. Beide Korrekturen machen zusammen -0.1% am beobachteten Wert aus. Als Vergleichsgas diente trockene, kohlendioxidfreie Luft.

Die Anwesenheit von Verunreinigungen, die an den Trennrohren bevorzugt auftreten, wurde wie früher durch Endtrennrohre vermieden. Unser Ausgangsgas enthielt etwa 1% Xenon neben Spuren von Argon und Luft. Das Xenon wurde auf der schweren Seite durch ein 3 m langes Endtrennrohr und die leichten Beimengungen durch ein solches von 1 m Länge auf der leichten Seite beseitigt.

Während beim binären Gemisch die Zusammensetzung aus der Gasdichte eindeutig hervorgeht, ist dies schon beim ternären nicht mehr der Fall. Prinzipiell besteht allerdings die Möglichkeit, bei bekannten Volumenverhältnissen einer Trennrohranlage sogar für ein so kompliziertes Gemisch wie das Krypton die Zusammensetzung des Endproduktes und des Vorrates allein aus Gasdichtewerten für den Fall abzuleiten, daß der Gleichgewichtszustand eingetreten ist. Wegen der außerordentlichen Einstellzeiten, die man dann abwarten müßte, ist aber dieses Verfahren praktisch wertlos. Derartige Messungen können nur das Ziel haben, die Richtigkeit der Ansätze für die Thermodiffusion in polynären Gemengen nachzuprüfen, die im allgemeinen Fall schon für das 3-Komponenten-System sehr verwickelt sind und sich nur für isotope Gemenge vereinfachen¹⁾. Trotzdem konnten wir den Fortgang der Trennung unter Berücksichtigung folgender Gesichtspunkte gut überwachen:

1. Für die Randkomponenten, wie z. B. ^{86}Kr , genügt stets die Gasdichtemessung, da das polynäre System bei geeigneten Betriebsbedingungen hier zum binären und schließlich zum unären zusammenschrumpft.

2. Die Reinheit einer Mittelkomponente, bei uns ^{84}Kr , kann daran erkannt werden, daß die Gasdichte längs eines Trennrohrabschnittes ausreichender Länge sich nicht mehr im Laufe der Zeit merklich ändert. Als ausreichend kann ein Abschnitt angesehen werden, der größenordnungsmäßig die charakteristische Rohrlänge hat.

2. So zweckmäßig und fruchtbar die Anwendung dieser beiden Prinzipien für die Überwachung der Isolierung von ^{86}Kr und ^{84}Kr gewesen ist, so wünschenswert war doch ein augenscheinlicher und objektiver Beweis der gelungenen Trennung. Diese schwierige Aufgabe haben die Herren Dr. HERZOG und Dr. BÖNISCH in Wien mit einem nach der Parabelmethode arbeitenden Massenspektrographen übernommen. Wir sandten ihnen von Zeit zu Zeit Proben, deren genaue Analyse uns wichtig erschien. Die photographisch festgehaltenen Spektrogramme wurden photometriert. Für die uneigennützig langwierige Mitarbeit und die freundliche Erlaubnis zur Veröffentlichung der ausgewerteten Spektrogramme sind wir den Wiener Herren

¹⁾ H. HELLUND, *Physic. Rev.* **57** (1940) 328.

zu größtem Dank verpflichtet. Ohne ihre Mitwirkung hätten unsere Ergebnisse für den Außenstehenden viel an unmittelbarer Beweiskraft eingebüßt.

Trennrohrversuche und Ergebnisse.

1. Anreicherungen schwerer bzw. leichter Kryptonisotope sind bisher nur von GROTH und HARTECK ausgeführt worden.¹⁾ Sie benutzten das Trennrohr, um Ausgangsmaterial für Selbstdiffusionsversuche an diesem Edelgas zu gewinnen. Dabei wurde eine maximale Verschiebung um 1.74 Atomgewichtseinheiten erzielt, wie sich aus Messungen der Wärmeleitfähigkeit ergab. Eine eigentliche Reindarstellung des Isotops war dafür nicht nötig und wurde daher auch nicht angestrebt.

2. Wir begannen unsere Versuche am 26. März 1940 und beendeten sie am 31. Juli 1942. In diesen 28 Monaten betrug der Energieverbrauch 32000 kWh; 1000 m³ Kühlwasser mußten aufgewendet werden, das mit einer Anfangstemperatur von 12° C eintrat und mit 35° bis 45° C weglief. Die Apparatur arbeitete ohne Aufsicht praktisch störungsfrei. Einmal wurde der Strom auf 3 bis 4 Tage unterbrochen, und das andere Mal mußte er stundenweise abgestellt werden, weil das Kühlwasser ausfiel. Die Rückdiffusion der Gase wurde dabei durch Schließen der Verbindungshähne zwischen den einzelnen Trennrohren eingeschränkt. Eine dritte Unterbrechung trat durch einen undichten Hahn ein; glücklicherweise lag der Defekt in der Nähe des leichten Endes, und die Trennrohreigenschaften verhinderten nicht nur einen Verlust an Isotopen, sondern sogar die Mischung des Kryptons mit der eingedrungenen Luft. Diese wurde größtenteils unmittelbar weggepumpt; soweit sie der Übergangszone zum Krypton angehörte, trennten wir sie in einer Rektifikationssäule ab. Die Entnahme von Gasproben usw. geschah meistens durch Kondensation mit flüssigem Stickstoff, in dem Krypton nur noch einen Druck von ~ 1 mm Hg hat; auf der leichten Seite gelegentlich auch mit flüssigem Wasserstoff, da sonst wegen der dort angereicherten Luft- und Argonspuren eine vollständige Kondensation unmöglich war.

3. Insgesamt wurden fünf Versuchsreihen durchgeführt, von denen die beiden ersten die Darstellung von ⁸⁶Kr und eine Voranreicherung von ⁸⁴Kr, die drei letzten die Gewinnung von ⁸⁴Kr anstrebten. Dabei konnte schließlich nochmals eine erhebliche Menge ⁸⁶Kr

¹⁾ W. GROTH und P. HARTECK, loc. cit.

gewonnen werden. Übersichtlich läßt sich der Verlauf der Trennungen an Hand von Abb. 1 verfolgen, bei der als Abszisse die Zeit und als Ordinate das beobachtete durchschnittliche chemische Atomgewicht gewählt sind. In dieser Skala sind die Massenzahl von ^{84}Kr um den Packungsanteil von $-73 \cdot 10^{-4}$, die von ^{86}Kr um $-71 \cdot 10^{-4}$ und

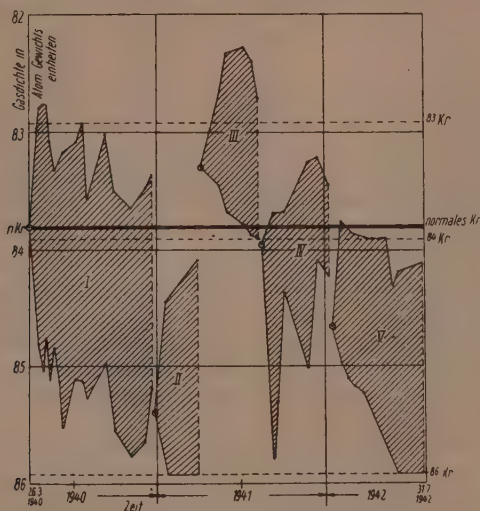


Abb. 1. Übersicht über die bei den einzelnen Versuchsreihen erreichte Aufspaltung des normalen Kryptons in Isotopengemische höheren bzw. niederen Atomgewichts. Die Kreise mit Punkt geben die Ausgangskonzentration für die einzelnen Versuchsreihen an; als Abszisse ist die Zeit aufgetragen.

beide um den Umrechnungsfaktor 1'000275 vom chemischen auf physikalisches Atomgewicht zu korrigieren:

Chem. Atomgewicht: $^{84}\text{Kr} = 84 (1 - 0.00073 - 0.000275) = 83.916$,

$${}^{86}\text{Kr} = 86 (1 - 0.00071 - 0.000275) = 85.916.$$

Die Lage dieser Atomgewichte und die von ^{83}Kr ist in Abb. 1 durch gestrichelte Horizontale und entsprechende Beschriftung der rechten Ordinate angegeben. Die Zusammensetzung des normalen Kryptons ist durch eine stärker ausgezogene Horizontale verzeichnet, so daß man sich auf den ersten Blick überzeugen kann, ob bei der

Trennung gegenüber der normalen Zusammensetzung eine Anreicherung der leichten oder schweren Komponenten stattgefunden hat. Für gewöhnliches Krypton haben wir das massenspektrographische Atomgewicht 83·82 gewählt und nicht den Wert der internationalen Tabelle, 83·7, der aus Gasdichtemessungen abgeleitet ist. Letzterer ist sicher zu niedrig, und keiner der mit diesen Messungen beschäftigten Forscher dürfte bisher wirklich reines Krypton in Händen gehabt haben.

4. Auf Abb. 2 sind schließlich die Massenspektrogramme von HERZOG und BÖNISCH wiedergegeben. Die Aufnahme 1 ist mit normalem Krypton gemacht, und die Intensitätsverteilung entspricht schon bei oberflächlicher Betrachtung dem, was nach der Häufigkeit der Isotopen (siehe S. 349) zu erwarten ist. Die Aufnahmen 2 bis 5 sind mit Trennröhrkrypton gemacht worden; auf sie wird im folgenden noch zurückzukommen sein.

5. Versuchsreihe I. Es wurde bei 0·79 bis 0·94 Atm. gearbeitet. Der Gasvorrat von 2 l Inhalt befand sich am leichten Ende und wurde von Zeit zu Zeit durch normales Krypton ersetzt, um eine möglichst hohe Ausgangskonzentration an ^{86}Kr aufrechtzuerhalten. In den späteren Stadien dieser Versuchsreihe laufen die Zusammensetzungen am leichten und schweren Ende deutlich im gleichen Sinne. Es wurden alle 2 bis 3 Wochen am schweren Ende je 150 bis 200 cm³ Gas entnommen, deren durchschnittliches Atomgewicht etwa 85·4 Einheiten betrug. Eine der Proben vom Atomgewicht 85·45 wurde massenspektroskopisch untersucht (Abb. 2, Aufnahme 2); wie erwartet, war das Intensitätsverhältnis von ^{84}Kr zu ^{86}Kr gegenüber normalem Krypton (Abb. 2, Aufnahme 1) umgekehrt, und die leichten Isotopen fehlten bis auf Spuren von ^{83}Kr . Die Photometrierung ergab die Zusammensetzung 0·2% ^{83}Kr , $(22 \pm 2)\%$ ^{84}Kr , $(78 \pm 2)\%$ ^{86}Kr ; daraus folgt das Atomgewicht 85·47 in bester Übereinstimmung mit der Schwebewaage. Auf der schweren Seite wurden insgesamt 1200 cm³ gesammelt und als Ausgangsmaterial für Versuchsreihe II verwendet.

6. Versuchsreihe II wurde mit einem Druck von 0·93 Atm. begonnen; nach Entnahme von ^{86}Kr wurde am leichten Ende noch Ausgangsgas der Dichte 85·40 zugefüllt und schließlich der Druck auf 0·80 Atm. gesenkt; ein Vorratsvolumen war nicht vorhanden. Am schweren Ende nahm — wie man auf Abb. 1 erkennt — die Dichte bald einen konstanten Wert an, der reinem ^{86}Kr entsprach; davon

wurden 500 cm³ gesammelt. Am leichten Ende fiel die Dichte wegen der dauernden Entnahme von ⁸⁶Kr laufend ab. Eine Probe vom schweren Ende und eine Durchschnittsprobe vom leichten wurden wieder massenspektroskopisch untersucht (Abb. 2, Aufnahme 3 und 4). Es zeigte sich, daß die Darstellung von ⁸⁶Kr in einer Reinheit von 99·5% gelungen war; auf der Originalplatte ist nur noch ⁸⁴Kr mit 0·5% festzustellen; alle leichteren Isotope fehlen vollständig.

Die Probe vom leichten Ende wies, wie aus dem Spektrogramm hervorging, 2% ⁸³Kr, 83% ⁸⁴Kr und 15% ⁸⁶Kr auf. Dieser Befund machte schon die Schwierigkeiten der Abtrennung des nur um eine Masseneinheit leichteren ⁸³Kr deutlich, mit denen bei der Gewinnung von reinem ⁸⁴Kr zu rechnen war. Es mußte darauf ankommen, die Anwesenheit von ⁸³Kr von vornherein möglichst auszuschließen, was folgendermaßen erreicht wurde:

7. Zunächst wurden in der Versuchsreihe III dem

im Vorrat von Reihe I zurückgebliebenen Gas (~ 7·5 l) mit dem Atomgewicht 83·3 vorzüglich die leichten Isotopen entzogen. Der Vorrat befand sich dabei auf der schweren Seite der Anlage. Auf Abb. 1 ist das Anwachsen der Dichte bis auf 83·90 während des Trennvorgangs gut zu erkennen. Die Zusammensetzung auf der leichten Seite, bei der in gewissen Abständen Proben entnommen wurden, durchläuft gleichzeitig ein Dichteminimum. Dieses kommt durch anfängliche Anreicherung der leichten Isotope, besonders des ⁸²Kr, zustande; an diesen verarmt aber das Ausgangsgas bald, so daß nach einiger Zeit das Atomgewicht wieder ansteigt.

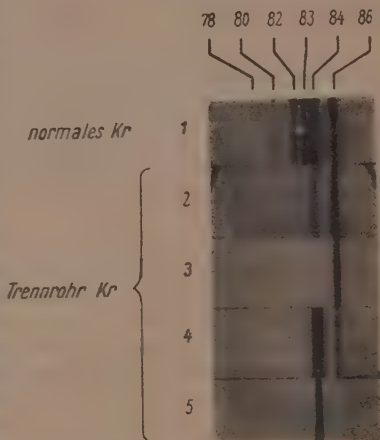


Abb. 2. Vergrößerte Ausschnitte von Photogrammen eines Parabelmassenspektrographen von HERZOG und BÖNISCH. Normales Krypton hat 6 Isotope (Aufnahme 1); Aufnahme 3 zeigt nur noch eine Linie von ⁸⁶Kr, Aufnahme 5 nur noch eine von ⁸⁴Kr.

Da bei Reihe I vorzüglich ^{86}Kr , bei III vorzüglich die leichten Randisotope abgetrennt wurden, muß der im Vorrat verbleibende Rest überwiegend aus ^{84}Kr bestehen; ^{83}Kr wurde während der letzten Versuchsreihe in den Trennröhren selbst angereichert und aus dem Versuchsgang ausgeschieden.

8. In der Versuchsreihe IV vereinigten wir den Vorrat von III mit dem ebenfalls stark an ^{84}Kr angereicherten Inhalt der beiden obersten Trennröhre der Reihe II. Es mußte jetzt aus dem Ausgangsmaterial vom Atomgewicht 83'95 auf der schweren Seite ein Gas abgetrennt werden, das stark an ^{84}Kr angereichert war und nur noch Spuren ^{83}Kr enthielt. Die ausgeprägten Zacken kommen durch die Anreicherung von ^{86}Kr zustande, die sich nach jedem Nachfüllen des Ausgangsmaterials besonders auffällig bemerkbar machte.

9. In der letzten Versuchsreihe V wurde schließlich das so gewonnene hochprozentige ^{84}Kr von den Resten ^{83}Kr und dem noch vorhandenen ^{86}Kr getrennt. Die Dichte dieses Ausgangsgases entsprach dem Atomgewicht 84'65 — der beste Beweis für die Wirksamkeit der Trennreihen III und IV; hatte doch das bei I erhaltene Material auf der schweren Seite das Atomgewicht 85'40. Der Druck betrug anfänglich 0'90 Atm. und wurde allmählich auf 0'60 Atm. gesenkt, um eine optimale Trennschärfe (siehe S. 354) herauszuholen. Dabei erwies sich als Vorratsbehälter ein 3 l fassender Kolben sehr praktisch, dessen Volumen und damit der Druck in der Apparatur durch Zufließen oder Ausströmen von Quecksilber innerhalb weiter Grenzen geändert werden konnte. Im Anfang dieser letzten Versuchsreihe enthielt das auf der leichten Seite gewonnene Gas noch einige Prozente ^{83}Kr . Diese Proben wurden sukzessive abgetrennt und gesondert aufgehoben. Dann aber zeigte die Schwebewaage das zum ^{84}Kr gehörige Atomgewicht an. Gleichzeitig konnten wir feststellen, daß am leichten und schweren Ende des 7-m-Rohres keine merkliche Dichtedifferenz mehr vorlag. Dies war ein bündiger Beweis dafür, daß wir wirklich ein einheitliches Isotop und keine Mischung mehr in Händen hatten. Von dem so erhaltenen ^{84}Kr wurden 500 cm³ gesammelt und eine Probe massenspektroskopisch untersucht (Abb. 2. Aufnahme 5). Danach besteht sie aus 98'25% ^{84}Kr , 1% ^{86}Kr und 0'75% ^{83}Kr , so daß die Trennung als beendet angesehen werden konnte. Wir fügten jetzt noch das in den beiden unteren Trennröhren von Versuch II erhaltene Gas mit etwa 75% ^{86}Kr und 25% ^{84}Kr

zu dem Vorrat hinzu und erhielten auf diese Weise binnen kurzem noch 350 cm^3 reines ^{86}Kr .

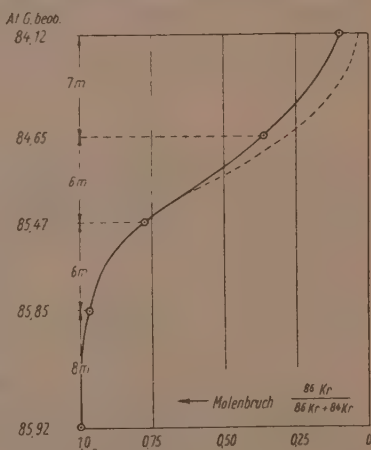
10. Als Ergebnis aller Versuchsreihen haben wir demnach die Darstellung von 850 cm^3 ^{86}Kr und 500 cm^3 ^{84}Kr zu verzeichnen, neben der Gewinnung von 1 l Krypton, das die Isotope ^{84}Kr und ^{86}Kr gemischt enthält, 2 l Krypton, in denen die leichten Isotope, vor allem ^{82}Kr , und 2 l, in denen vorzüglich ^{83}Kr angereichert ist.

Zur Thermodiffusionskonstante des Kryptons.

1. Zum Abschluß und zur theoretischen Auswertung maßen wir ähnlich wie bei der Trennung der Chlorisotope — die am Ende der Versuchsreihe V erreichte Konzentrationsverteilung von ^{86}Kr und ^{84}Kr längs der 27 m langen Trennanordnung. Das Ergebnis ist auf Abb. 3 graphisch dargestellt: die ausgezogene Kurve gibt den beobachteten, die gestrichelte den theoretischen Verlauf der Konzentration wieder. Letzterer ist für hohe Konzentrationen von ^{86}Kr den Beobachtungen angepaßt. Die Übereinstimmung mit der Theorie ist durchaus zufriedenstellend, und die bei hohen ^{84}Kr -Konzentrationen beobachtete Abweichung erklärt sich völlig aus der Annahme, daß auf der leichten Seite die Gleichgewichtseinstellung noch nicht erreicht war.

Wir können diese Ansicht durch Berechnung der charakteristischen Länge stützen. Bei einem Rohr der Länge Z ist an den Enden die Konzentrationsänderung

$$\left(\frac{z''_x}{z'_x}\right)_{\text{unten}} / \left(\frac{z''_x}{z'_x}\right)_{\text{oben}} = e^{Z/l} \quad (6)$$



zu erwarten. Aus dieser Beziehung läßt sich auf Grund der bekannten Konzentrationsverteilung die charakteristische Länge l für einzelne Trennröhre berechnen. Bei erreichter EndEinstellung muß l über die ganze Trennröhrlänge konstant und unabhängig vom gerade betrachteten Rohrabschnitt gefunden werden; andererseits wird l um so größer ausfallen, je weiter das betreffende Rohrstück noch von der Gleichgewichtseinstellung entfernt ist. Für das 8-m-Rohr ist allerdings diese Auswertung nicht durchführbar, da sich am schweren Ende praktisch reines ^{86}Kr befindet und die geringe Abweichung von 100% mit einer unsere Möglichkeiten weit übersteigenden Meßgenauigkeit zur sicheren Bestimmung von l bekannt sein müßte. Bei den übrigen Röhren können wir sie gut vornehmen und finden folgende Verteilung, dabei genügt die Angabe eines Isotops, da hier $\gamma_s + \gamma_l = 1$ ist:

	Rohrstück	6-m-Rohr	6-m-Rohr	7-m-Rohr	
Für ^{86}Kr :	γ_s	0'965	0'775	0'365	0'100.
	l	288 cm	310 cm	468 cm	

Tatsächlich ist also die Einstellung des Gleichgewichts um so mangelhafter, je mehr man sich dem leichten Ende nähert. Im unteren 6-m-Rohr dürfte jedoch vollständiges Gleichgewicht erreicht sein. Unter dieser Voraussetzung ist in dem darüberliegenden 6-m-Rohr die Einstellung erst zu 93% und im 7-m-Rohr erst zu 61% vollzogen.

2. Durch eine entsprechende Überlegung klart sich die merkwürdige Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment in unserer Chlorarbeit auf¹⁾. Wir hatten gefunden, daß die Trennschärfe bei kleinen Konzentrationen eines Isotops ($\gamma < 0'1$) erheblich besser als bei mittleren Konzentrationen ($\gamma \approx 0'5$) war. Bei der damals benutzten Anordnung stellte sich die Entmischung von der leichten bzw. schweren Seite her ein, und die Zusammensetzung des Gasvorrats von normalem Chlorwasserstoff wurde durch das weitere 9-m-Trennröhr dank eines großen Transportes auf 31% $H^{37}\text{Cl}$ verschoben. Das angrenzende 6-m-Rohr, in dem die Konzentration von 31% $H^{37}\text{Cl}$ auf 62% $H^{37}\text{Cl}$ stieg, nahmen wir bei der Auswertung als Bezugsnormale für die Trennschärfe. Tatsächlich war aber die EndEinstellung noch nicht erreicht, und die charakteristische Trennlänge fiel demnach gerade im Mittelstück gegenüber den Enden zu groß aus, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Rohrstück	8 m	6 m	6 m	9 m	7 m	
Für $H^{37}\text{Cl}$:	γ_s	0'994	0'88	0'62	0'31	0'243	0'04.
	l	256 cm*)	398 cm	462 cm		343 cm	

*) Dieser Wert ist unsicher, da am schweren Ende γ_s sehr nahe ~ 1 !

Die damals behauptete Abweichung zwischen Theorie und Experiment ist also durch mangelhafte Einstellung infolge zu kurzer Wartezeiten vorgetäuscht und besteht tatsächlich nicht. Wir können im Gegenteil feststellen, daß mit steigen-

1) K. CLUSIUS und G. DICKEL, Z. physik. Chem. (B) 44 (1939) 471.

der Sorgfalt der Messungen und fortschreitender Kenntnis der speziellen Eigenschaften des Trennrohrs die Übereinstimmung zwischen Erwartung und Versuch immer besser geworden ist.

Gegenüber dem eben diskutierten Zeiteffekt spielt der von FLEISCHMANN erwähnte Einfluß der vertikalen Dichteänderung im Trennrohr bei Isotopen wegen ihrer ähnlichen Masse sicherlich nur eine untergeordnete Rolle¹⁾.

Die Wirkung der Scheiben endlich hat mit dem hier geschilderten Effekt gar nichts zu tun. Ihr günstiger Einfluß besteht im wesentlichen darin, die Zentrierung des Drahtes zu verbessern und durch Unterdrückung von Wirbeln die für den Trenneffekt unentbehrlichen laminaren Strömungsverhältnisse zu stabilisieren.

3. Für die weiteren Betrachtungen werden wir annehmen, daß die charakteristische Länge 288 cm beträgt und zunächst aus Gleichung (4) die Thermodiffusionskonstante α des Kryptons ausrechnen. Für 0'60 Atm. Druck wird $R_0 = 0'38$ cm; mit diesem und den früher benutzten Werten ergibt sich bei einer Mitteltemperatur von 450° abs. für die Thermodiffusionskonstante von ^{84}Kr gegen ^{86}Kr experimentell

$$\alpha_{\text{exp.}} = 3'4 \cdot 10^{-3}.$$

Bei diesem Wert muß man beachten, daß ihm nicht die Genauigkeit zukommen kann wie einer direkten Bestimmung von α , etwa durch Einstellung des Thermodiffusionsgleichgewichtes zwischen einem heißen und einem kalten Volumen mit einer Mitteltemperatur von 450° abs. Einmal gehen alle, zum Teil sehr weitgehenden Näherungen und Mittelwertbildungen in ihn ein. Schwerwiegender dürfte jedoch ein systematischer Fehler sein, bedingt durch die Abweichung der benutzten Versuchsanordnung vom idealen Trennrohr, die durch das Auftreten von Wirbeln und Unsymmetrien der Drähte und dergleichen stets eine Verschlechterung des Wirkungsgrades zur Folge hat. Die charakteristische Länge von 288 cm ist also ein oberer und dementsprechend der ermittelte Wert von α ein unterer Grenzwert. Nach unseren Erfahrungen dürfte der wahre Wert von α 40% höher liegen und etwa $\alpha_{\text{kor.}} \approx 4'7 \cdot 10^{-3}$ betragen.

4. Eine anschauliche Vorstellung von der Bedeutung dieses Ergebnisses gewinnt man auf folgende Weise. Allgemein gilt nach ENSKOG

$$\alpha = \frac{105}{236} \frac{\Delta M}{M} R_T = \alpha_{\text{hart}} R_T. \quad (7)$$

Hier bedeutet ΔM die Massendifferenz der beiden Isotope, M ihre mittlere Masse und R_T einen Faktor, der zwischen 0 und 1 liegt.

¹⁾ R. FLEISCHMANN, Naturwiss. 29 (1941) 485.

Er gibt an, welchen Bruchteil die Thermodiffusionskonstante von dem maximalen Idealwert α_{hart} besitzt, der aus der Theorie für glatte, harte Kugeln folgt. So ergibt sich mit dem oben für $\alpha_{\text{exp.}}$ angegebenen Wert R_T aus Gleichung (7) zu 0.32, und für $\alpha_{\text{korr.}}$ findet man $R_T = 0.45$. Der letztere Wert ist durchaus vernünftig, wenn man berücksichtigt, daß für dieselbe Mitteltemperatur beim Neon R_T zu 0.71 gefunden wurde¹⁾ und daß Neon ein erheblich „härteres“ Molekül als Krypton ist, was ein Ansteigen von R_T zur Folge hat.

5. Wir wollen das Ergebnis noch mit theoretischen Werten für R_T vergleichen. Die Dinge sind hier gänzlich im Fluß, und eine abgeschlossene Theorie der Thermodiffusion liegt keineswegs vor. In jedem Fall führt die Rechnung auf sehr verwickelte mathematische Probleme, die nicht mehr durch analytische Funktionen, sondern nur durch höchst mühsame numerische Auswertung bezwungen werden können. Ausgezeichnet sind die Verhältnisse in zwei lesenswerten Arbeiten von JONES dargestellt, denen wir uns hier anschließen wollen²⁾.

Allgemein legt man den Rechnungen ein kugelförmiges Atommodell zugrunde, in dessen Umgebung der Kraftverlauf nach LENNARD-JONES durch die Resultante einer abstoßenden und anziehenden Kraft

$$K = k_1 r^{-r} - k_2 r^{-r'} \quad (8)$$

dargestellt werden kann; k_1 , k_2 , r und r' sind positive Konstanten: ein positiver Wert für K bedeutet eine Abstoßungskraft.

Da im Augenblick des Zusammenstoßes zweier Moleküle die Abstoßungskraft entscheidend in Erscheinung tritt, kann man versuchen, sich auf sie allein zu beschränken; dann wird mit

$$K = k r^{-r},$$

$$R_T = \frac{r-5}{r-1} C(r).$$

Die Werte von r liegen für die meisten Gase zwischen 5 und 15, wobei $C(r)$ sich von 0.8 bis 0.9 ändert.

6. Einen Anhalt für den Wert von r kann man aus den Proportionalitätsfaktor f der Selbstdiffusionskonstanten gewinnen: freilich ist dieser gegen eine Variation von r nicht sehr empfindlich: $D = f \frac{1}{\rho}$; bei Krypton für 20° C wird $D = 1.30 \frac{1}{\rho}$.

¹⁾ A. O. NIER, Physic. Rev. 57 (1940) 338.
58 (1940) 111; 59 (1941) 1019.

²⁾ R. C. JONES, Physic. Rev.

Diesem Faktor entspricht nun nach JONES ein ν von etwa 25 und $C(\nu) = 0.94$; damit wird bei Zimmertemperatur für das Abstoßungsmodell $R_T = 0.78$. Dieser Wert ist sicher viel zu hoch. Für Neon ist ja R_T bei 450° abs. erst 0.71, also kleiner, als für Krypton aus der Selbstdiffusion bei Zimmertemperatur folgt. Bei der Umrechnung auf höhere Temperaturen würde aber R_T für Krypton noch zunehmen und somit dieses Gas einen erheblich größeren ν -Wert als Neon haben, was im Widerspruch zu allen sonstigen Erfahrungen steht. Es existiert damit zwischen Neon und Krypton dieselbe Schwierigkeit, die schon GROTH und HARTECK für Krypton und Xenon fanden.

7. Eine weitere Möglichkeit zu einer Abschätzung von ν bietet die Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit. Ändert sich diese nach einem T^n -Gesetz, so sollte die Beziehung gelten:

$$\nu = (2n + 3)/(2n - 1). \quad (9)$$

Wie auf S. 353 erwähnt wurde, ist für Krypton $n = 0.86$ zwischen 0° und 100° C. Dem entspricht ein ν -Wert von 6.5 und $R_T = 0.23$. Bei 450° abs. dürfte n auf 0.80 abgenommen haben und entsprechend ν auf 7.7 bzw. R_T auf 0.34 gewachsen sein. Dieser Wert ist zwar zu klein, liegt aber fraglos der Wahrheit näher als der aus der Selbstdiffusion berechnete.

8. Überhaupt gewinnt man den Eindruck, daß folgende Regel gilt: Die aus der Selbstdiffusion berechneten R_T -Werte fallen stets zu groß, die aus der Zähigkeit erhaltenen zu klein aus. Letztere stimmen um so besser, je größer die ν -Werte und damit die R_T -Werte an sich sind und je höher die Temperatur ist, für die die Berechnung gelten soll. Dieses Verhalten ist qualitativ verständlich, da unter diesen Bedingungen das Abstoßungsmodell der Wirklichkeit noch am besten entspricht.

9. Zur Veranschaulichung der voranstehenden Regel seien die Verhältnisse beim Chlorwasserstoff erläutert. Den Selbstdiffusionskoeffizienten bestimmten BRAUNE und ZEHLE bei Zimmertemperatur zu 1.33, was einem ν -Wert von 16 und einem $R_T = 0.67$ entspricht¹⁾. Aus der Zähigkeit findet man dagegen $\nu \approx 1$; also $n \approx 5$ und $R_T \approx 0$. Wäre letzterer Wert richtig, so hätten wir die Chlorisotope niemals im Trennrohr voneinander scheiden können! Der wahre Wert für α dürfte auch hier dazwischen liegen. Setzt man nämlich l_{HCl} nach S. 362 zu 350 cm an, so ergibt sich mit $T = 450^\circ$ abs., $\Delta T = 700^\circ$, $\eta = 2.3 \cdot 10^{-4}$ g/cm sec, $\rho = 0.93 \cdot 10^{-3}$ g cm⁻³ und $f = 1.33$ für R_0 der Wert 0.37. Für HCl wird dann $\alpha_{exp.} = 2.76 \cdot 10^{-3}$ bzw. unter

¹⁾ H. BRAUNE und F. ZEHLE, Z. physik. Chem. (B) 49 (1941) 247.

Berücksichtigung der irreversiblen Vermischung, die wieder etwa 40% betragen dürfte, $\alpha_{\text{kor.}} = 3 \cdot 8_5 \cdot 10^{-3}$. Für harte Kugeln wäre $\alpha_{\text{kor.}} = 2 \cdot 4 \cdot 10^{-2}$ und somit $R_{T \text{ kor.}} = 0 \cdot 16$. Jedenfalls ist HCl eine weichere Molekel als Krypton und hat daher nicht nur einen kleineren R_T -Wert, sondern trotz des größeren prozentualen Massenunterschiedes doch noch eine kleinere Thermodiffusionskonstante als $^{86}Kr - ^{84}Kr$, wenn auch eine größere als $^{84}Kr - ^{83}Kr$.

10. Insgesamt ist das reine Abstoßungsmodell unzulänglich. Hier bringt die zweite Arbeit von JONES einen gewissen Fortschritt. Sie deckt die Gründe für die starke Temperaturabhängigkeit der Thermodiffusionskonstanten auf, die nach den älteren Theorien nur schwer verständlich war. Dazu wird das LENNARD-JONESsche Atommodell benutzt mit den Werten $\nu = 9$, $\nu' = 5$. Die Tiefe der Potentialmulde ϵ/k während der Wechselwirkung durch den Stoß wird aus der kritischen Temperatur abgeschätzt; $T_k = 1 \cdot 22 \epsilon/k$. Der gesamte Verlauf von R_T ist dann als Funktion ϵ/kT berechenbar. Allerdings stimmen für Neon die berechneten Absolutwerte für R_T nicht ohne weiteres mit den gemessenen überein, sondern können erst durch Multiplikation mit einem empirischen Faktor 1·54 mit den Versuchen zur Deckung gebracht werden, ein Vorgehen, das recht gewaltsam anmutet.

Schieben wir alle Bedenken gegen diese summarische Behandlung beiseite — der erwähnte Faktor ist bei Neon durch einen größeren Abstoßungsexponenten als 9, wie er im Modell gebraucht wird, noch zu rechtfertigen, beim Krypton sollte er nach dem oben Gesagten eigentlich kleiner als 9 sein und daher wegfallen — und wenden wir die JONESsche Theorie auf Krypton an, so ergibt sich mit $T_k = 209^\circ \text{ abs.}$ für die Mitteltemperatur von 450° abs. ein korrigiertes R_T von 0·24. Die Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert 0·45 ist trotz des ominösen Faktors sehr mangelhaft.

11. Trotz dieses offensichtlichen Mißerfolgs sind wir der Ansicht, daß sich die Theorie doch auf dem richtigen Wege befindet, wenn auch ihr Ausbau in quantitativer Hinsicht noch viel zu wünschen übrig läßt. Insbesondere müßte die Rechnung noch für andere ν - und ν' -Werte durchgeführt, besser aber noch die Abstoßungsfunktion durch eine Exponentialfunktion dargestellt werden. Die Absolutberechnung der Thermodiffusionskonstanten ist freilich eine der schwierigsten Aufgaben überhaupt, vor die die kinetische Molekularphysik gestellt wird. Während die Berechnung der inneren Reibung, der Wärmeleitung, der Diffusion und der VAN DER WAALSSchen Kräfte in einem weiten Spielraum gegen die Wahl eines speziellen Molekülmodells recht

unempfindlich ist, verhält sich die Thermodiffusion ganz anders. Offensichtlich müssen schon sehr feine Züge der Wirklichkeit berücksichtigt werden, um zu einer befriedigenden Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu kommen. Hierin liegt die Schwierigkeit, aber auch der Reiz für die weitere Forschung, denn die Thermodiffusion erlaubt mit Abstand besser als jedes andere gas-kinetische Phänomen den Verlauf des molekularen Kraftfeldes in allen seinen Einzelheiten abzutasten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Überlassung wertvoller Meßinstrumente, der Münchner Universitätsgesellschaft für Mittel zur Verbesserung der Trennrohranlage und der Karl-Bosch-Stiftung für Mittel zum laufenden Betrieb zu großem Dank verpflichtet.

München, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Modellbetrachtungen zur „Wasserstoffbindung“. (Am Beispiel der Kettenassoziation der Fluorwasserstoffe.)

Von

Günther Briegleb.

(Eingegangen am 14. 9. 42.)

In einer gleichnamigen Arbeit über den Assoziationszustand der Fluorwasserstoffsäure im Gaszustand und die Natur der sogenannten „Wasserstoffbindung“¹⁾ wurden unter anderem die Ergebnisse der Dichtemessungen bei verschiedenen Drucken und Temperaturen von FREDENHAGEN²⁾ zugrundegelegt. Insbesondere wurden die an dem Kopf der Tabellen der Arbeit von FREDENHAGEN als Versuchstemperaturen angegebenen Temperaturen $t=28^\circ$ und $t=38^\circ$ verwendet. Worauf mich Herr Dr. WICKE³⁾ freundlichst aufmerksam machte, handelt es sich bei der Temperaturangabe $t=28^\circ$ am Kopf der Tabelle 1, S. 136, der zitierten Arbeit von FREDENHAGEN um einen Druckfehler, der, wie Herr FREDENHAGEN mir bestätigte, ihm bisher und bei der Durchsicht meines ihm seinerzeit zugesandten Manuskriptes entgangen war. Die Meßtemperaturen waren 26° , 32° und 38° .

Daher muß es in der in Anmerkung 1 zitierten Arbeit überall statt 28° ($T=301^\circ\text{ K}$) jetzt 26° ($T=299^\circ\text{ K}$) heißen. Die berechneten Wärmetönungen der einzelnen Assoziationsstufen verringern sich dadurch im Mittel um etwa 17 %. Die Tabelle 2, S. 11, der in Anmerkung 1 zitierten Arbeit muß daher lauten:

$k_{n(n+1)}$	$T=299^\circ\text{ K}$	$T=311^\circ\text{ K}$	$W_{n(n+1)}$ kcal	
$k_{12} \cdot 10^3$	0'09	0'02	23130	± 3—4 ± 50%
$k_{23} \cdot 10^3$	3'33	2'50	4409	
$k_{34} \cdot 10^3$	2'10	1'60	4182	
$k_{45} \cdot 10^3$	1'75	1'31	4489	
$k_{56} \cdot 10^3$	1'91	1'29	6036	
$k_{67} \cdot 10^3$	1'38	1'11	4403	
$k_{78} \cdot 10^3$	1'31	1'13	4105	

In Tabelle 9, S. 31, muß es heißen: Statt 28 ± 3 jetzt 23 ± 3 und statt 15 ± 3 jetzt 14 ± 3 . — An den theoretischen Überlegungen und Schlußfolgerungen wird durch diese Verringerung der Absolutwerte der Wärmetönungen nichts verändert.

1) Z. physik. Chem. (B) 51 (1941) 9. 2) K. FREDENHAGEN, Z. anorg. allg. Chem. 218 (1934) 161. 3) Physikalisch-Chemisches Institut, Göttingen.

Autorenregister von Band 52.

- VON ARDENNE, Reaktionskammer-Übermikroskopie mit dem Universal-Elektronenmikroskop 61.
- BAULE und KRATKY, Die Dehnung der amorphen Bereiche bei affiner Verzerrung eines mizellaren Netzes 142.
- BRIEGLEB, Modellbetrachtungen zur „Wasserstoffbindung“. (Am Beispiel der Kettenassoziation der Fluorwasserstoffe) 368.
- CLUSIUS und DICKEL, Das Trennrohr. IV. Darstellung der Isotope ^{84}Kr und ^{86}Kr 348.
- DICKEL siehe CLUSIUS.
- DRIKOS siehe SCHWAB.
- EISTERT, Über die Konstitution und Formulierung der dimeren Verbindungen der Elemente der 3. Gruppe des periodischen Systems 202.
- FINCKH siehe KORTÜM.
- FOZ GAZULLA siehe SCHÄFER.
- FRICKE, Zur Berechnung der Oberflächenenergie unpolarer fester Stoffe aus der Sublimationswärme. (58. Mitteilung betreffend das Gebiet aktiver Stoffe) 284.
- HARTMANN, Zur Theorie der Hysterese bei Rotationsumwandlungen 338.
- HERTEL und SIEGEL, Über die gegenseitige Beeinflussung chromophorer Gruppen durch Systeme mit abgeschlossener π -Elektronengruppe. (Vollständige Analyse von Absorptionsspektren. VII.) 167.
- HUSEMANN und SCHULZ, Vergleichende osmotische und viscosimetrische Molekulargewichtsbestimmungen an fraktionierten und unfraktionierten Nitrocellulosen 1.
— siehe SCHULZ.
- KOHLRAUSCH und WAGNER, Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 137: Zur Struktur des dimeren *Al*-trimethyls bzw. *Al*-trihalogenids 185.
- KORTÜM und FINCKH, Über die Fluoreszenz vielatomiger Moleküle 263.
- KRATKY siehe BAULE.
- MAHL und STRANSKI, Über Ätzfiguren an *Al*-Kristalloberflächen. II. 257.
- MURGULESCU siehe SPACU.
- POPPER siehe SPACU.
- SCHÄFER und FOZ GAZULLA, Über die Druckabhängigkeit der Wärmeleitung und die Bildung von Doppelmolekeln in Äthylchlorid 299.
- SCHENK, Über das Schwefelmonoxyd. 10. Mitteilung. Bemerkungen zu einer gleichnamigen Arbeit von JE. KONDRATJEW und W. KONDRATJEW 295.
- SCHMITZ und SCHUMACHER, Die zur Bildung von 1, 1, 2-Trichloräthan bzw. 1, 2-Dibromchloräthan führenden photochemischen Reaktionen zwischen Vinylchlorid und Chlor bzw. Brom 72.
- SCHULZ, Über die Molekulargewichtsverteilung bei Abbau von Kettenmolekülen mit regelmäßig eingebauten Lockerstellen 50.
— Über geordnete Quellungszustände bei Nitrocellulose 253.
— und HUSEMANN, Über die Verteilung der Molekulargewichte in abgebauten Cellulosen und ein periodisches Aufbauprinzip im Cellulosemolekül 23.
— siehe HUSEMANN.

SCHUMACHER siehe SCHMITZ.

SCHWAB und DRIKOS, Kinetik der katalytischen Kohlenoxydverbrennung an Kupferoxyd. Absolutberechnung katalytischer Reaktionsgeschwindigkeiten 234.

SIEGEL siehe HERTEL.

SJÖBERG, Die Lichtabsorption einiger Schwefelverbindungen im ultravioletten Licht 209.

SMITS, Die Pseudokomponenten der Ammoniumhaloidsalze 230.

— und TOLLENAAR, Die Art der Tieftemperaturumwandlung von ND_4J 222.

SPACU, MURGULESCU und POPPER, Refraktometrische Eigenschaften der wässerigen Lösungen von Elektrolytmischungen 117.

SPINGLER, Die Kinetik der Verdampfung von Ammoniumchlorid 90.

STRANSKI siehe MAHL.

STRAUMANIS, Die Gitterkonstanten der Mennige 127.

TOLLÉNAAR siehe SMITS.

VERMAAS, Über eine neue Doppelbrechungsart in orientierten Gelen 131.

WAGNER siehe KOHLRAUSCH.

WITTEK, Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 136: Stickstoffkörper XXIV: Alkylnitrate 153.

— Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 138: Stickstoffkörper XXV: Aromatische Nitroverbindungen 315.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die *Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen* und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.